



TITLE:

レドックスフロー電池の化学反応に基づく動的モデルに関する基礎研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

李, 明華

CITATION:

李, 明華. レドックスフロー電池の化学反応に基づく動的モデルに関する基礎研究. 京都大学, 2009, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2009-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k14578>

RIGHT:

許諾条件により本文は2009-11-10に公開

レドックスフロー電池の化学反応に基づく 動的モデルに関する基礎研究

李 明華

平成 21 年 1 月

目 次

図一覧	vii
表一覧	xi
記号一覧	xiii
第 1 章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 研究の目的	2
1.3 本論文の構成	2
第 2 章 レドックスフロー電池の動作原理と構造	7
2.1 電池の分類	7
2.1.1 実用電池	7
2.1.2 二次電池	8
2.1.3 レドックスフロー電池	8
2.2 レドックスフロー電池の動作原理	9
2.3 レドックスフロー電池の構造	10
2.3.1 セル	10
2.3.2 電解液	11
2.3.3 タンクとポンプおよび付属装置	12
2.4 電池の評価指標の定義	14
2.4.1 充放電サイクル	14
2.4.2 電解液の循環サイクル	14
2.4.3 充電深度	14
2.4.4 内部抵抗	15

2.4.5	電池効率	16
第 3 章	供試レドックスフロー電池システムと実験方法	19
3.1	供試レドックスフロー電池システム	19
3.1.1	レドックスフロー電池	20
3.1.2	充放電制御装置	23
3.1.3	直流電源	23
3.1.4	負荷	24
3.2	測定回路	24
3.3	実験方法	25
3.3.1	電流依存性の測定	26
3.3.2	電解液の流量依存性の測定	26
3.4	電解液の正極から負極への移動	27
第 4 章	充放電特性に関する実験結果および検討	29
4.1	設定条件および測定値	29
4.2	実験式の導出	30
4.2.1	モニタセル電圧に対する主セル電圧の変化	30
4.2.2	過渡状態における応答特性	33
4.2.3	実験式の導出	34
4.3	出力電圧特性の考察	34
4.3.1	第 1 項 (V_M) の意味に関する検討	35
4.3.2	第 2 項 ($rI + \eta$) の意味に関する検討	37
4.3.3	第 3 項 ($\delta V_0(I, t) \times \exp\{k_2(I)t\}$) の意味に関する検討	37
4.4	まとめ	38
第 5 章	化学反応論に基づくレドックスフロー電池の動的モデル	41
5.1	電解液の濃度変化と出力電圧	41
5.1.1	レドックスフロー電池の構造と電極反応	41
5.1.2	一定流量における電解液の濃度変化	43
5.1.3	レドックスフロー電池の出力端子電圧	44
5.2	モデル式とその妥当性	45

5.2.1	一定流量におけるモデル式	46
5.2.2	動的モデルの妥当性	46
5.3	レドックスフロー電池の動特性の数値計算結果	51
5.3.1	過負荷時における出力端子電圧	51
5.3.2	周波数特性	53
5.4	まとめ	56
第 6 章	組電池システムにおけるユニット間相互作用	59
6.1	組電池システムのモデル式の導出	59
6.2	並列運転時の数値計算結果および考察	61
6.2.1	定常時におけるユニット間の相互作用	62
6.2.2	電解液の流量に揺らぎがある場合のユニット間相互作用	66
6.3	組電池システムの出力電圧特性と考察	68
6.4	充電深度に関する数値的検討	73
6.5	まとめ	76
第 7 章	電池における振動現象	77
7.1	レドックスフロー電池のモデル式	77
7.2	セル内における電解液の濃度変化	78
7.3	数値計算結果および考察	79
7.4	まとめ	81
第 8 章	結論	83
	謝辞	87
	参考文献	88
	著者の論文	95
付 録 A	レドックスフロー電池の充放電特性	99
A.1	電流に対する電池特性の変化	99
A.1.1	充放電サイクルの変化	99

A.1.2	温度の変化	100
A.2	流量に対する電池特性の変化	102
A.2.1	充放電サイクルの変化	102
A.2.2	充電深度，電池効率の変化	102
A.3	レドックスフロー電池の効率	103
A.3.1	ポンプの動力損失	104
A.3.2	電流に対するレドックスフロー電池の効率の変化	104
A.3.3	流量とレドックスフロー電池の効率の関係	106
A.4	ステップ現象	106
付 録 B	電解液の濃度分布を考慮した Nernst の式	109

図一覽

- 図 2.1 : RF 電池の充放電回路, 充放電セル, 電解液循環系の概略図
- 図 2.2 : RF 電池の単セル
- 図 3.1 : 供試 RF 電池システムの構成 (充放電回路および電解液の循環系図)
- 図 3.2 : 実験装置の概要 (a) 実験装置の写真
(b) システムの配置図および外形寸法
- 図 3.3 : 主セルスタックの構造説明図
- 図 3.4 : 負荷抵抗
- 図 4.1 : RF 電池端子電圧の時間変化 (充放電電流設定値 : 45 A)
- 図 4.2 : 充放電電流とモニタセル電圧に対する主セル電圧の降下の関係
- 図 4.3 : モニタセル電圧 (充電深度) に対する等価直列抵抗および過電圧
- 図 4.4 : 実験結果と近似値の比較 (充放電電流設定値 : 45 A)
- 図 4.5 : (a) $\delta V_0(I, t)$ と I の関係
(b) $k_2(I)$ と I の関係
- 図 4.6 : 充放電切換え直後の過渡状態を考慮した場合の拡大図
(充放電電流設定値 : 45 A)
- 図 4.7 : 理論式と実験によるセル開放電圧 (充放電電流設定値 : 45 A)
充電, 放電の開始時点を時間原点とする .
- 図 5.1 : RF 電池の充放電回路, 充放電セル, 電解液循環系の概略図
(図 2.1 を再掲)
- 図 5.2 : 充放電時の $[V^{2+}]_T$ および $[V^{2+}]_C$, E_C (負荷時電圧) および
 E_{eC} (無負荷時電圧) の数値計算結果
- 図 5.3 : 負荷時と無負荷時電圧の数値計算結果と実験結果 (3.5 L/min, 36.4 A).
数値計算結果は式 (5.23), (5.24) による .
- 図 5.4 : 放電時における無負荷時電圧の数値計算結果と実験結果

(0.83/12 L/min, 3.5/12 L/min, 36 A)

図 5.5 : RF 電池の放電回路

図 5.6 : RF 電池の出力電圧の流量依存性

図 5.7 : y_{\max} と δ の周波数特性

(電流 : 30.0 A; 電解液の流量 : 1.5/12, 2.5/12, 3.5/12 L/min)

図 5.8 : セル内における電解液の濃度変化の最大値と位相差の関係

(電流 : 30.0 A; 電解液の流量 : 1.5/12, 2.5/12, 3.5/12 L/min)

図 6.1 : RF 組電池システム

図 6.2 : 並列充電回路

図 6.3 : 電池ユニット 1, 2 の電解液の濃度差の時間変化

(電池ユニット 1 の電解液の流量 : 0.05, 0.1, ..., 0.3 L/min)

図 6.4 : 電池ユニット 1, 2 の電流

(電池ユニット 1 の電解液の流量 : 0.1, 0.2, 0.3 L/min)

図 6.5 : 電池ユニット 1, 2 の電流 (電池ユニット 1 の体積 : 0.1, 0.3, 0.6 L)

図 6.6 : 電池ユニット 1, 2 の電流

図 6.7 : 電池ユニット 1, 2, タンク内における電解液の濃度変化と電解液の流量

図 6.8 : 組電池システムの放電回路

図 6.9 : 流量パラメータ時の平均電圧

図 6.10 : 各電池ユニットの電圧およびその平均値

図 6.11 : 体積パラメータ時の平均電圧

図 6.12 : 直並列充電回路

図 6.13 : 充電深度の流量依存性 (電池ユニット体積 : 0.1 L)

図 6.14 : 充電深度の体積依存性 (電解液の流量 : 3.5/12 L/min)

図 7.1 : RF 電池の放電回路 (図 5.5 を再掲)

図 7.2 : セル内における電解液の濃度と電流変化

(各初期値 : $x_{10} = 0.2$ mol/L, $x_{20} = 0.238$ mol/L, $x_{30} = 19.7$ A)

図 A.1 : 電流に対する充放電サイクルの変化

図 A.2 : RF 電池の正極における電解液温度とモニタセルの開放電圧

図 A.3 : RF 電池の電解液温度と電流の関係

図 A.4 : 電解液の流量に対するサイクルの長さ

図 A.5 : 電解液の流量に対する充電深度, 電池効率

図 A.6 : ポンプの動力損失

図 A.7 : 電流と電池効率の関係 (3.0 L/min)

図 A.8 : 電解液の流量と電池効率の関係 (36 A)

図 A.9 : モニタセルの開放電圧のステップ現象

表一覧

表 3.1 : 供試 RF 電池システムの諸元

表 3.2 : RF 電池の諸元

表 3.3 : ポンプの特性表

表 3.4 : 測定回路

表 3.5 : 使用条件

表 3.6 : RF 電池の入力と出力

表 4.1 : 充放電時の係数値

表 5.1 : モデル式 (5.21) ~ (5.24) における変数, パラメータ, 定数の命名

表 5.2 : 回路のパラメータ

表 6.1 : 数値計算に用いる各パラメータ

表 6.2 : 回路パラメータの設定値

表 6.3 : 流量パラメータ (図 6.9)

表 6.4 : 体積パラメータ (図 6.11)

記号一覧

Al	アルミニウム
Li	リチウム
e^-	自由電子
H^+	水素イオン
H_2O	水
H_2	水素
O_2	酸素
V^{2+}	2 価のバナジウムイオン
V^{3+}	3 価のバナジウムイオン
VO^{2+}	4 価のバナジウムイオン
VO_2^+	5 価のバナジウムイオン
a (V)	充電時のモニタセル電圧に対する主セル電圧の変化
b (V)	放電時のモニタセル電圧に対する主セル電圧の変化
$k_1(I), k_2(I)$	比例係数
C (F)	静電容量
E_e (V)	標準起電力
E_{eC} (V)	無負荷時電圧
E_e^0 (V)	標準起電力 ($[H^+]$ を考慮)
E_C (V)	負荷時電圧
i (A)	電流
i_c (A)	充電電流
i_d (A)	放電電流
I (A)	定電流
k_1 ($L^3/(\text{mol}^3 \cdot \text{sec})$)	正極における反応速度

k_2 (1/sec)	負極における反応速度
k_3 (1/sec)	水素イオンのイオン交換膜通過速度
L (H)	インダクタンス
m_C	充放電セルにおける単位セルの数
m_M	モニタセルにおける単位セルの数
n (個)	電池ユニットの数
N (個)	2 価のバナジウムイオンの数
Q_{\max} (C)	充放電可能な最大電荷量
r (Ω)	抵抗
r_c (Ω)	充電時内部抵抗
r_d (Ω)	放電時内部抵抗
r_{1j} (Ω)	j 番目の電池ユニットの内部抵抗
S_+	正極の充電深度
S_-	負極の充電深度
t (sec)	時間
t_c (sec)	充電時間
t_d (sec)	放電時間
t_{cd} (sec)	充放電サイクル
t_F (sec)	電解液の循環サイクル
T (K)	絶対温度
v_c (V)	充電電圧
v_C (V)	コンデンサの電圧
\bar{V}_c (V)	充電時平均電圧
v_d (V)	放電電圧
\bar{V}_d (V)	放電時平均電圧
V_M (V)	モニタセル電圧
V_C (V)	主セル (充放電セル) 電圧
W (L/min)	電解液の流量
x (mol/L)	電解液の濃度
x_1 (mol/L)	セル内における電解液の濃度

x_{1j} (mol/L)	j 番目の電池ユニット内における電解液の濃度
x_2 (mol/L)	タンク内における電解液の濃度
x_3 (A)	充放電電流
x_4 (V)	無負荷時電圧
x_5 (V)	負荷時電圧
y (mol/(L · sec))	電解液の濃度変化
y_{\max} (mol/(L · sec))	電解液の濃度変化の最大値
z	モニタセルと主セルの単位セル数の割合
α_T (L)	タンクの体積
α_C (L)	セルの体積
β (Ω)	電池のインピーダンス
γ	揺らぎの大きさ
δ (deg.)	位相差
η (V)	過電圧
η_i	電流効率
η_v	電圧効率
η_w	エネルギー効率
μ_1 (L)	セルの体積
μ_{1j} (L)	j 番目の電池ユニットの体積
μ_2 (L)	タンクの体積
μ_3 (mol/L)	電解液の濃度の最大値
μ_4 (Ω)	負荷抵抗
μ_5 (Ω)	電池のインピーダンス
ω (rad/sec)	角周波数
$[\cdot]$ (mol/L)	電解液中のイオン濃度
$[V_{\max}]$ (1.7 mol/L)	バナジウムイオンの最大濃度
F (9.65×10^4 C/mol)	ファラデー定数
R (8.31 J/(K · mol))	気体定数
N_A (6.02×10^{23} 1/mol)	アボガドロ数

第1章 序論

1.1 背景

二次電池は電気エネルギーネットワークの高機能な運用を可能にするキーデバイスである．近年，種々の二次電池を分散型電源の出力電力調整に適用する研究が進められている¹⁾．その中で，レドックスフロー (RF) 電池は充放電セルと電解液を貯蔵するタンクが分離された構造的特徴を持つため，電池アンペアアワー容量の設計の柔軟性および高速応答特性において利点があることが知られている²⁾．このため，RF 電池は負荷平準化や瞬時電圧低下対策に適しており，日本では天候や地理条件によって出力が不安定となる太陽電池，風力発電機など自然エネルギーを利用した発電装置と併用したハイブリッドシステムの実証試験が始まっている³⁻⁵⁾．またアメリカとカナダでは自然エネルギー利用への適用を中心に研究開発が進められている⁴⁾．

1974 年，NASA により RF 電池に関する動作原理が発表され，バナジウム系 RF 電池に関する研究が，1985 年にオーストラリアの New South Wales 大学で始められた⁵⁾．日本国内では，1978 年に当時の電総研により基礎的研究が開始され，バナジウム系 RF 電池に関しては 1996 年住友電気工業 (株) と関西電力 (株) の共同開発によって実用化に至っている⁵⁾．しかしながら，実用機において現在も多くの課題が残っており，特に過負荷運転，充放電切換え時の過渡状態を考慮した RF 電池の動的モデルが確立されていないことから，電力系統との連系時の制御については未だシステム的な検討に至っていない．充放電切換え時の過渡特性は電解液と電極における電気二重層構造，電極内のイオンの濃度分布に起因していることが知られている⁶⁾．従って，RF 電池の安定運用には，その原理に立ち帰って，一層の特性把握を含めた研究が必要である．言い換えると RF 電池の利用を拡大するためには，過負荷運転や充放電切換え時の過渡状態における電池特性を実用機

のイオン反応に基づく実験データを踏まえて検討することが重要である．さらに，反応に参加する活物質の電極における濃度分布を解析し，電解液の濃度分布に係る流量の制御手法の開発に続けて行く必要がある．これは，実用的にも電極および電解液循環系の設計・評価の意味で重要となる．

RF 電池に関するこれまでの研究では，Kazacos らがイオン交換膜における水の移動に関して定量的検討を行っている⁷⁾．また，本間と大澤らは，主に電極反応論に基づいて，電池セル内の電解液イオンの濃度分布に関する偏微分方程式を線形化できる範囲において解析し，理論上の知見を得ている^{6,8-10)}．さらに，榎本らはある特定の電池に対して，充放電時のステップ電流入力による電圧の出力特性からモデル化を行い，電池の等価回路定数を求めると同時に，定電流充放電を数値的に模擬する結果を得ている¹¹⁾．

本研究は，上述のような成果を踏まえ，特に過渡特性に着目して電池の出力電圧特性を検討したものである．出力電圧特性が分かると電池の設計・制御に有用な指針を与えることができる．また，電解液の濃度変化の広い範囲において，設計・制御のパラメータに関して検討できる．

1.2 研究の目的

本研究の目的を以下に述べる．第一に，RF 電池の充放電切換え直後，過負荷時の過渡状態における出力電圧特性を明らかにすることである．このために，充放電実験をする必要があり，実験結果より，電池の出力電圧特性に影響を与える要素を明らかにする．そしてこれらの得られた要素に注目し，RF 電池のモデル式を導出する．第二に，RF 電池の特徴を生かし，RF 電池のアンペア・アワー容量の利用率を高めることである．第三に，電池の出力電圧特性を充分生かせるような電池の設計，制御に有用な指針を得ることである．

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである．

第1章 (本章) では，本研究の背景に関して述べている．

第2章では，一般に知られている実用電池を述べ，その中でも特に重要な二次電池を説明し，特に RF 電池に関して詳しく説明している．また，RF 電池の動作原理，構造を述べ，その評価指標を定義している．

第3章では，本研究のために製作している，実用化された RF 電池に近い構造の供試 RF 電池システムの概要，測定回路，実験方法に関して述べている．特に，本実験システムにはモニタセルを設置している．

第4章では，第3章で紹介した供試 RF 電池システムを用いて，充放電電流の広い範囲における出力電圧の時間変化を測定し，実験結果に基づいてその応答特性を表わす実験式を導出している¹²⁻¹⁹．特に，供試 RF 電池システムの過渡時の動特性を実験的に検討するため，モニタセルを設置し，モニタセル電圧と主セル(充放電セル)電圧の比較をすることで，内部状態の計測より電池特性を考察する手法を用いる．その結果，RF 電池の内部抵抗および過電圧を導出する際には電解液の濃度分布および管内の電解液の流れによる時間遅れの影響が無視できることが明らかとなっている．また，過渡状態を表す電圧部分を求めることで，従来，実用電池における電流と電圧が大きい範囲において十分に検討できていなかった過渡時の電池出力特性が定量的に検討でき，電池の内部状態を表す実験式を導出できることを示している．さらに，その実験式の電気化学的，物理的意味を検討する．モニタセル電圧に関しては，電気化学的な観点から考察し，電解液を貯蔵するタンク内における活物質の濃度変化を化学的平衡状態と仮定して，Nernst の式を用いた評価値を得ている．この値を実験結果と比較し，RF 電池の動作を支配する動的平衡状態を化学的平衡状態と仮定することは定量的に問題がないことを示している．そして，モニタセル電圧と主セル電圧の差に関しては，近似式を求め，実験値と比較検討している．これより，充放電切換え時の電池の動作モードが変化した過渡状態については別途特性を考慮する必要があることが明らかとなっている．そこで，過渡時の電池の電氣的応答特性に注目し，動的平衡状態に対する近似値と実験値の差に関して，実験結果に基づき検討を行っている．これより，充放電セル内の過渡状態に関して時定数を考察し，過渡状態を支配する主因は充放電切換え時の平均濃度(分布)の変化によるものであることを明らかにし，充放電切換え時の過渡状態を表現可能な実験式を得ている．充放電セル内の化学反応に関しては実験的に把握することには限界があり，これらを検討するために，適切

なモデルにより数値計算を行う必要があることを示している。

第5章では、第4章で導出した実験式に対する考察に基づき、RF電池の充放電セル内における電解液の濃度変化に注目し、化学反応論に基づいて電池の内部状態を示す電解液の濃度に関するモデル式を導出する²⁰⁻²⁵⁾。モデル式で用いる電池特性を表わすパラメータは、第4章で求めた値を活用している。そして、導出したモデル式を用いて数値計算を行ない、実験結果との比較によりモデル式の妥当性を確認している。さらに、このモデル式を用いてRF電池の過負荷運転特性と実験では困難とされる低周波数応答特性に関して検討する。この検討より、前述の実験におけるRF電池の過渡特性で得られた時定数とモデルより得られた濃度変化の減衰項における時定数が同程度であることを明らかにする。このように、モデル式の妥当性を実験結果より確認できたことにより、電池の設計と制御に有用な示唆が得られることが期待できる。

第6章では、第5章で導出したRF電池のモデル式を用いて、RF電池の組電池システムにおける電解液の濃度のモデル式を導出し、電解液の流量、電池ユニットの体積をパラメータとして、直列、並列運転時の電池ユニット間相互作用による出力端子電圧への影響に関して検討している^{25,26)}。また、直並列運転時の充電深度に関する検討より、組電池システムの充電深度を高めるためには、電解液の流量、電池ユニットの体積をできるかぎり均一にする必要があることを明らかにしている。電池ユニットの体積および流量の均一化が電池の充電深度を上げるためには最も重要であることを示している。また、過渡時において、高い出力電圧を得るためには電池ユニット内の電解液の初期濃度によって流量を制御する必要があることも明らかにしている。RF電池の化学反応速度論モデルを用いた解析手法は、実験では困難な様々な運転状態における電池ユニット間の相互作用の把握を可能とする。従って、この手法は複数個の電池ユニットを組んだ設計、出力制御の方法を検討する際に非常に重要な示唆を与えている。

第7章では、第5章で導出したRF電池のモデル式を用いて、負荷の動特性との連成により電解液の濃度の振動現象が生じることを示し、その現象の発生を検討している²⁷⁾。

第8章では、本論文の結論と今後の課題を述べる。

以上のように本研究は、RF電池の動的モデルを実験および化学反応論に基づい

て検討するものである．本論文で得られる結果は，同様の構造を持つ二次電池の特性表現に対しても，多くの示唆を与える可能性があり，モデルの一般化も含めた検討の重要性をデータに基づいて詳細に述べるものである．

第2章 レドックスフロー電池の動作 原理と構造

RF 電池は実用電池の中でも、特に重要な二次電池の一種として知られている。本章では、実用電池についてまとめ、中でも二次電池についてまとめた後、RF 電池に関して詳しく説明する。これらの位置づけに従って、本研究の対象となる、RF 電池の動作原理、構造について詳細に説明する。最後に、RF 電池の評価指標を定義する。

2.1 電池の分類

2.1.1 実用電池

実用電池には、いろいろな種類がある。それらはエネルギー変換の観点から以下のように分類される²⁸⁾。

- 一次電池：放電だけが可能な電池で、マンガン電池、アルカリマンガン電池などがある。
- 二次電池：繰り返し充電、放電が可能な電池で、鉛電池、リチウムイオン電池、RF 電池、ナトリウム-硫黄電池などがある。
- 燃料電池：化合物を反応させる非可逆特性の電池で、アルカリ型、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、高分子電解質型などがある。
- 再生型電池：再生可能な物質を利用した電池で、亜鉛-臭素蓄電池、空気-亜鉛蓄電池などがある。
- 物理電池：化学反応を利用していない電池で、太陽電池、熱電池などがある。

電力の消費が比較的小さい場合は、取扱いの容易さから一次電池が用いられる。一方、大容量化には二次電池の RF 電池とナトリウム-硫黄電池などが適している。

2.1.2 二次電池

二次電池は次のように分類される²⁸⁾。

- 水溶液系二次電池：RF 電池，鉛電池，ニッケル-カドミウム蓄電池，ニッケル-水素蓄電池，ニッケル-亜鉛蓄電池，ニッケル-鉄蓄電池，酸化銀-亜鉛蓄電池など
- 非水溶系二次電池：リチウムイオン二次電池，Li・Al-リチウム含有二酸化マンガン二次電池，リチウムポリマー電解質二次電池，リチウムポリマー正極二次電池，その他の二次電池など
- 高温型二次電池：ナトリウム-硫黄二次電池，リチウム-硫化鉄二次電池，高温型ポリマーリチウム二次電池など

2.1.3 レドックスフロー電池

RF 電池には、電解液の種類が異なる鉄-クロム系および全バナジウム系などがある。

鉄-クロム系 RF 電池は正極に鉄イオン，負極にクロムイオンが用いられている。この電池は、電解液の精製および電池スタックの製造コストが高く、電解液の起電力が低く、電極反応も遅いなどの欠点があるため実用に至っていない²⁹⁻³⁴⁾。

一方、全バナジウム系 RF 電池は、正負極ともにバナジウムイオンを用いる。起電力が高く電極反応が迅速であり、正極と負極のイオンがバナジウムイオンであるので、正極と負極における電解液混合による電池の容量低下がないという特長を持ち²⁹⁾、取扱いが容易であり、電力貯蔵装置として幅広く用いることができる。

本研究では、上記の得失を考慮してこの RF 電池を研究対象とし、中でも全バナジウム系について検討する。

2.2 レドックスフロー電池の動作原理

図 2.1 は RF 電池の構造を簡略化して描いたものである．供試 RF 電池の反応は，充放電セルにおいて正，負各極の電解液に含まれるバナジウムイオンの価数変化により生じる．放電時は正，負極の VO_2^+ ， V^{2+} が，各々 VO^{2+} と V^{3+} になり， e^- が出力端子を通過して負極から正極に移動すると同時に， H^+ はイオン交換膜を介して負極から正極に移動する．充電時は正，負極の VO^{2+} ， V^{3+} が各々 VO_2^+ と V^{2+} になり， e^- が出力端子を通過して正極から負極に移動すると同時に， H^+ はイオン交換膜を介して正極から負極に移動する．正極と負極での電極反応に可逆性があるため，同一システムで充放電が可能となる．以上の電池反応をまとめると次のように表せる^{7, 29, 35)}．

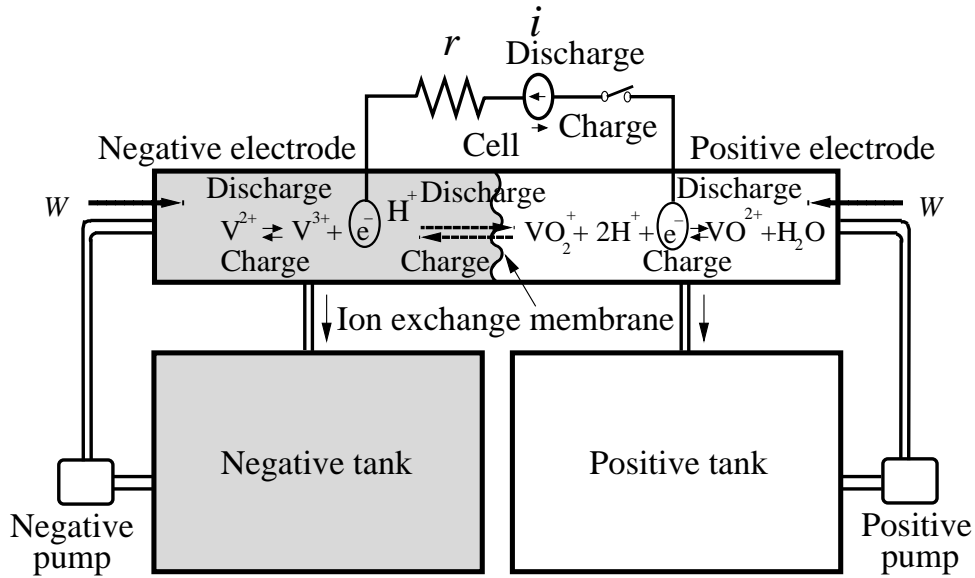
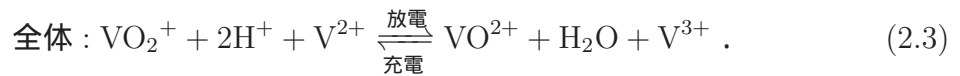
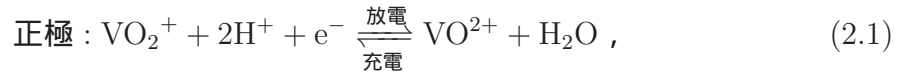


図 2.1: RF 電池の充放電回路，充放電セル，電解液循環系の概略図



また，RF 電池ではタンクに蓄えた電解液をポンプを用いて流通型電解セルに送り⁵⁾，タンクとセルとの間で循環させる構造を取ることで，充放電動作によりイオン濃度が変化したセル内の電解液をタンクに排出し，濃度変化の小さい電解液を一定流量で電池セルに供給することが可能となる．

各タンク内，セル内の電解液は，電池反応の過程でイオン濃度が変化し，化学反応速度が変化する．従って，RF 電池を実際に使用する場合，外部の電気回路（負荷および電源）の応答速度と化学反応の速度から，出力はその値が小さい範囲ではほぼ一定として考えることができる．

また，水の電気分解の反応式は次式で表せる．



水の電解電圧が 1.23 V である³⁶⁾ ため，充電電圧の上限は過充電されないような範囲で設定する必要がある．

2.3 レドックスフロー電池の構造

本節では，RF 電池の構造について説明する．RF 電池は充電 / 放電に用いるセル部，電力を貯蔵する電解液，電解液を蓄えておくタンク部，電解液を循環させるポンプから構成されている．図 2.1 に概略図を示している．以下個々の構成要素に関して構造およびその原理について説明する．

2.3.1 セル

RF 電池のセルは，電気エネルギーと化学エネルギー間の変換を掌る要素である．図 2.2 に示すように，単セルは電極，隔膜，双極板，フレームからなる．その詳細は以下の通りである³⁷⁾ ．

- 電極：正極と負極からなる．材料は炭素繊維電極のカーボンフェルトである．電極はスポンジ状の構造であるため，電解液との接触表面積が大きく，一様で十分な化学反応を得ることができる．

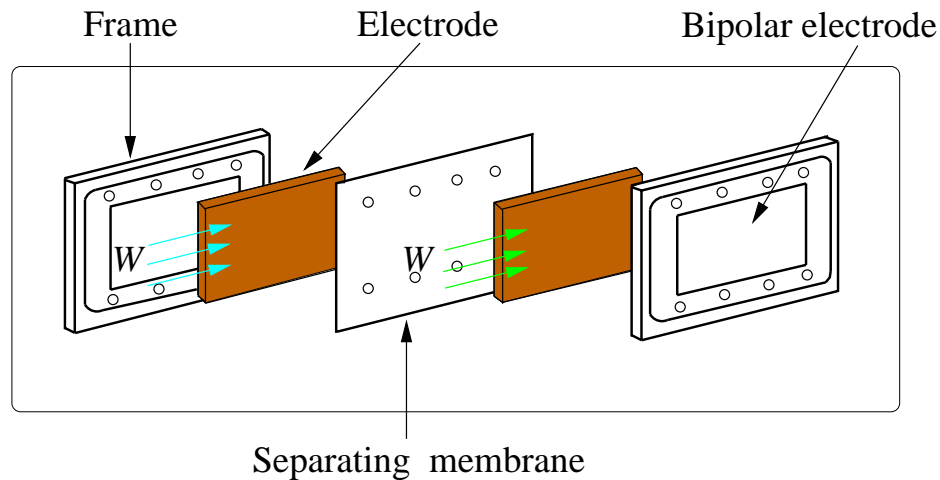


図 2.2: RF 電池の単セル

- 隔膜：セルを正極と負極に隔てる．隔膜は，水素イオンは通すがバナジウムイオンは通さないイオン交換膜である．
- 双極板：電解液は通さないが，電気伝導性を有している．材料はプラスチックからなる．
- フレーム：耐酸性の硬質塩化ビニルが用いられる．

このように単セルは，セルの中央に水素イオンは通してバナジウムイオンは通さないイオン交換膜を配置し，その両側から正極と負極で挟み，さらにその外側から双極板を取り付けたフレームで取り囲む構造となっている．二次電池としては電池の出力電圧を高めるために単セルを直列に継いだセルスタック構造を有しており，充放電用のセル群となっている．なお，直列セル数が多いと，自己放電による損失も大きくなるため，電池の電圧を高める際は，複数のセルスタックを用いる．

2.3.2 電解液

本節では，RF 電池の電解液について説明する²⁹⁾．電解液はバナジウムの硫酸水溶液であり¹¹⁾，基本的に正極側と負極側における電解液の量が等しいとする．バナジ

ウムイオンの電解液中における状態には、主に $[V(II)(H_2O)_6]^{2+}$, $[V(III)(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(IV)O]^{2+}$, $[V(V)(O_2)]_{aq}^+$ (aq は水溶液を指す) のイオンがそれぞれ支配的な4種類の状態がある。V(II) , V(III) , V(IV) , V(V) は各々バナジウムの2価, 3価, 4価, 5価イオンを表している。以下4種類のイオンの特徴について簡単に説明する。

- $[V(II)(H_2O)_6]^{2+}$: 強い還元性があり、酸素により容易に酸化され、部分的には VO^{2+} への直接酸化を生じ、 VOV^{4+} タイプの中間体が生成される紫色水溶液である。
- $[V(III)(H_2O)_6]^{3+}$: 部分的に加水分解して VO^+ , $V(OH)_2^+$ を生成する。また V^{2+} と VO^{2+} の溶液が混合されると V^{3+} が生じるが、このとき上述の VOV^{4+} が生成する。 $[V(III)(H_2O)_6]^{3+}$ は青色水溶液である。
- $[V(IV)O]^{2+}$: 酸性で $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ イオンを生じる。これは pH 4 で褐色溶液となり、 $V_{18}O_{26}^{12-}$ を生じ、溶解度は pH 5 付近が最低となる。これより酸性では VO^{2+} として存在する。
- $[V(V)(O_2)]_{aq}^+$: V_2O_5 は強酸性では $VO_2(H_2O)_4^+$ イオンを生じ、pH 2 ~ pH 6 では橙色である。

本論文では表現の簡略化のために $[V(II)(H_2O)_6]^{2+}$, $[V(III)(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(IV)O]^{2+}$, $[V(V)(O_2)]_{aq}^+$ を V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+ と記述している。RF 電池は充電時は V^{3+} と VO^{2+} のバナジウムイオンが V^{2+} と VO_2^+ になり、放電時は V^{2+} と VO_2^+ が V^{3+} と VO^{2+} になる。

2.3.3 タンクとポンプおよび付属装置

RF 電池は電解液を循環させてイオンの濃度変化を小さくし、電気分解による電氣的出力を維持する構造となっている。電氣的出力を安定化させるため、電解液循環用のタンクとポンプが必要となる。

タンク

電解液を貯蔵するタンクとして正極のタンクと負極のタンクを各々一個ずつ設置する．電解液を多く貯蔵することによって電解液を循環させることで電極でのイオン変化に対する電解液の濃度を保つことができ，電池の電気的容量を増加させることができる．

ポンプ

電解液をタンクとセルとの間で循環させるために，正極側と負極側それぞれ独立にポンプを設ける．ポンプの出力を変化させることにより，電解液の流量を変化させることが可能である．従って，電解液の流量は正極側，負極側で個別に設定することができる．これより，RF 電池の運転において，実際に存在しうる状況に応じた設定ができるため，種々の運転状況を考慮した実験が可能となる．

付属装置

付属装置として以下のものがある．

(1) 圧力調節装置 タンクに電解液を注入した後，電解液が空気中の酸素と反応するのを防ぐために，窒素を封入する．タンク中の窒素の温度が高くなるとその体積が膨張することによりタンクが受ける圧力が増加するため，タンクが受ける圧力を減ずる圧力調節装置が必要となる．

(2) 水素酸素吸収装置 充放電電圧が高くなると，水が水素と酸素に分解されるために，水素と酸素を吸い込む装置が必要である．

(3) バイパスバルブ 正極側のタンクと負極側のタンクを連結するバイパスバルブが取り付けられている．充放電により電解液が正極から負極に移動する．正極のタンクの電解液と負極のタンクの電解液の量を調節するのに用いられる．これらは電解液がバナジウムの硫酸水溶液であるため，耐酸性材料にする必要がある．

以上では，電池を構成する各要素に関して詳しく述べた．次節では，電池の評価指標に関して説明する．

2.4 電池の評価指標の定義

本節では電池を評価するための指標を定義し，それらの説明を行う．同時に用いる種々の量の説明も行う．

2.4.1 充放電サイクル

RF 電池に対して充放電するときの上限電圧と下限電圧をそれぞれ V_{\max} , V_{\min} とする．まず，充電時間とは， V_{\min} から V_{\max} までの範囲において，一定流量，一定電流で連続的に充電した場合に要する時間であり， t_c と記する．また，放電時間とは， V_{\max} から V_{\min} まで同様に放電した場合に要する時間を指し t_d とする．電池の利用形態の1つである負荷平準化から考えると充放電を交互に繰り返すことになるため，その充電，放電の操作を1つのセットと考え，サイクル時間 t_{cd} を各時間の和で考える．従って，充放電サイクルは次式で表せる．

$$t_{cd} = t_c + t_d \quad (2.5)$$

2.4.2 電解液の循環サイクル

電解液が1循環する場合に要する時間を電解液の循環サイクル t_F とする．

$$t_F = \frac{\alpha_C + \alpha_T}{W} \quad (2.6)$$

ここで， α_C , α_T は各々セル，タンク内における電解液の体積で，以下セルの体積，タンクの体積と記する． W は電解液の流量である．

2.4.3 充電深度

電池の充電状態を表す評価値として充電深度 SOC (State of charge) を導入する．ここでは，まずイオン濃度に基づく理論式を導出し，更に実験式を与える．

理論式

本論文では，SOC を活物質の量の割合から次のように理論値として定義する．RF 電池の正極，負極の電解液は独立して反応していることから，SOC を正極，負極に分けて考える．正極では，5 価のバナジウムイオンと正極のバナジウムイオン全体の割合が充電の達成度を与える．一方，負極では，2 価のバナジウムイオンとバナジウムイオン全体の割合により決まる．すなわち，正極の SOC を S_+ と表し，負極の SOC を S_- と表すと次式で与えられる．

$$S_- = \frac{[V^{2+}]}{[V^{2+}] + [V^{3+}]} \times 100 \% \quad (2.7)$$

$$S_+ = \frac{[VO_2^+]}{[VO_2^+] + [VO^{2+}]} \times 100 \% \quad (2.8)$$

ここで $[V^{2+}]$, $[V^{3+}]$, $[VO^{2+}]$, $[VO_2^+]$ はそれぞれ 2.3.2 節で述べたイオンの濃度を表している．なお，充電終了時の充電深度が 1 サイクルの充電として最大量となるため，これを MaxSOC とする．また，放電終了時の充電深度が 1 サイクルの充電量として最低となるため，これを MinSOC とする．

実験式

電池の充電状態を表す評価値として SOC の実験式を導入する．実験では RF 電池の充電深度を電池の充放電状態から算出する方が，負荷時などにおけるモニタリングが容易になる．実験的に無負荷電圧が測定できれば，動的に充電深度を得ることができるため，ここでは次式を導入する．

$$SOC = S = \frac{V_M - 1.288V}{2.633V \times 10^{-3}} \% \quad (2.9)$$

上式で V_M は無負荷電圧であり，次章で述べるモニタセルの開放電圧である．この充電深度の実験式は SOC が 20 % ~ 80 % の範囲内で適用できる．

2.4.4 内部抵抗

ここでは，実験式として RF 電池の電気出力から見た内部抵抗を評価量として与える．RF 電池のモニタセルの無負荷電圧 V_M と主セル (充放電セル) の負荷時の

端子電圧 V_C および導通電流から内部抵抗が定義できる．一般にセルスタックの直列セル数 m_C がモニタ用のセル数 m_M の z 倍であるとする．内部抵抗は次のように実験式として定義できる．次章の実験においては， $z = 5$ となっている．

$$r_c, r_d = \left| \frac{zV_M - V_C}{I} \right| \quad (2.10)$$

但し，主セルにおける充放電電流の方向が反対であるため絶対値を取っている．

2.4.5 電池効率

以下，電解液を循環させるポンプの動力損失を考慮していない場合と考慮した場合のエネルギー効率に基づき，電池効率をそれぞれ定義する．

ポンプの動力損失を考慮していない場合の電池効率

RF 電池の一定流量における電流効率 η_i ，電圧効率 η_v ，エネルギー効率 η_w はそれぞれ次のように定義される³⁸⁻⁴⁰⁾．

- 電流効率 η_i

放電で得られた電気量と充電に要した電気量の割合である．従って，それぞれの電流の時間積分の比で与えられる．

$$\eta_i = \frac{\int_0^{t_d} i_d(t) dt}{\int_0^{t_c} i_c(t) dt} \quad (2.11)$$

ここで， $i_c(t)$ は充電電流， $i_d(t)$ は放電電流， $\int_0^{t_d} i_d(t) dt$ は放電で得られた電気量 (Ah)， $\int_0^{t_c} i_c(t) dt$ は充電に要した電気量 (Ah) である．

- 電圧効率 η_v

放電時平均電圧と充電時平均電圧の割合である．

$$\eta_v = \frac{\int_0^{t_d} v_d(t) dt / t_d}{\int_0^{t_c} v_c(t) dt / t_c} = \frac{\bar{V}_d}{\bar{V}_c} \quad (2.12)$$

ここで， v_c は充電電圧， v_d は放電電圧， \bar{V}_d は放電時平均電圧 (V)， \bar{V}_c は充電時平均電圧 (V) である．

- エネルギー効率 η_w

放電された電力量と充電した電力量の割合である．

$$\eta_w = \frac{W_{BD}}{W_{BC}} = \frac{\int_0^{t_d} i_d(t) v_d(t) dt}{\int_0^{t_c} i_c(t) v_c(t) dt} \quad (2.13)$$

ここで， W_{BD} は放電された電力量 (Wh)， W_{BC} は充電した電力量 (Wh) である．

これらにより，主として電気回路から見た電池効率が定義される．しかしながら，実際のシステムでは，電解液の循環系が必要であるため，その駆動による効率の低下分を考慮する必要がある．

ポンプの動力損失を考慮した場合の電池効率

ポンプの動力損失を考慮すると電池効率は，電池の充放電に要する電力量とポンプが消費する電力量を用いて次式で表せる．

$$\eta_w = \frac{W_{BD} - W_{PDL}}{W_{BC} + W_{PCL}} = \frac{\int_0^{t_d} i_d(t) v_d(t) dt - W_{PDL}}{\int_0^{t_c} i_c(t) v_c(t) dt + W_{PCL}} \quad (2.14)$$

ここで， W_{PDL} は放電時のポンプの動力損失， W_{PCL} は充電時のポンプの動力損失である． W_{PDL} ， W_{PCL} はポンプを駆動する単相誘導電動機の消費電力を測定することにより，容易に求めることができる．

第3章 供試レドックスフロー電池システムと実験方法

本章では，実用化された RF 電池に近い構造の供試 RF 電池システムの概要を述べ，充放電特性の測定回路を説明する．また，それらを用いた実験の方法について述べる．さらに，充放電で生じる正極から負極への電解液の移動について述べる．

3.1 供試レドックスフロー電池システム

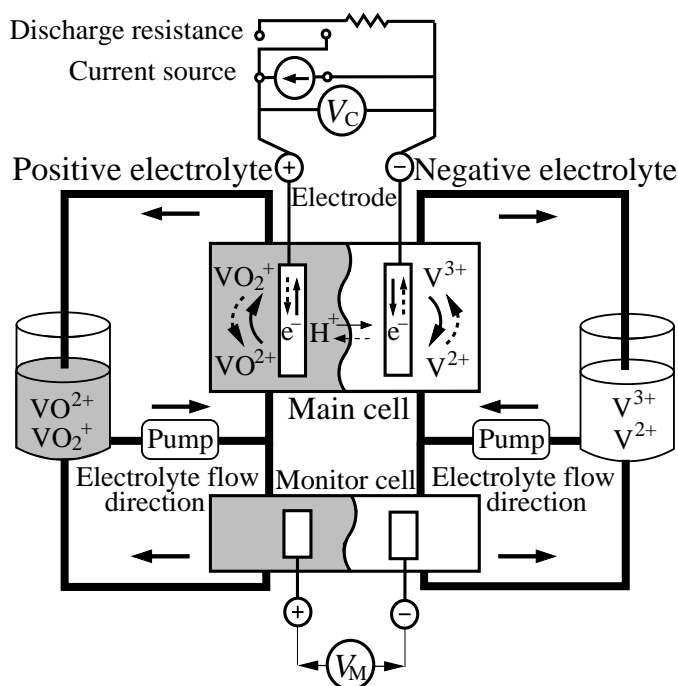
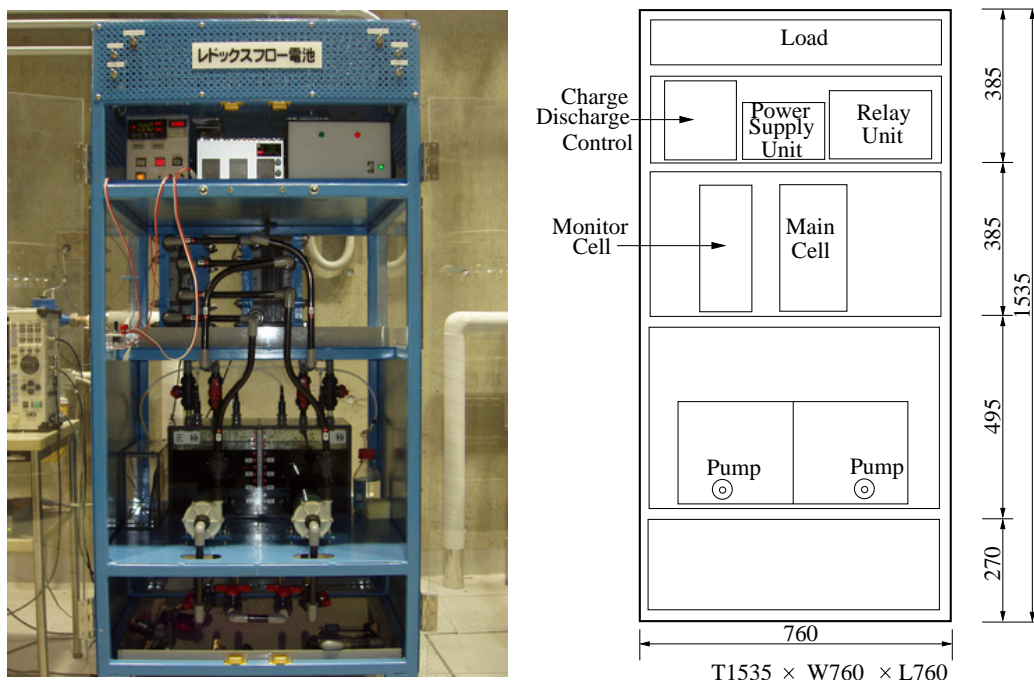


図 3.1: 供試 RF 電池システムの構成 (充放電回路および電解液の循環系図)



(a) 実験装置の写真

(b) システムの配置図および外形寸法

図 3.2: 実験装置の概要

本節では、供試 RF 電池システムについて詳細に説明する．まず、図 3.1 に供試 RF 電池システムの構成を示す．図 3.2 は実験装置の概要を示しており、(a) は実験装置の写真、(b) はシステムの配置図および外形寸法である．主要なシステム構成要素には RF 電池、充放電制御装置、直流電源、負荷がある．表 3.1 に、本研究で用いる供試 RF 電池システムの諸元を示す．以下に各要素について述べる．

3.1.1 レドックスフロー電池

一般的な RF 電池について 2 章で述べているのに対して、ここでは実験用に製作した供試 RF 電池について詳細に述べる．表 3.2 に RF 電池の諸元を示す．

表 3.1: 供試 RF 電池システムの諸元

RF 電池	1 機
直流電源	出力電圧 0 ~ 20 V 出力電流 0 ~ 60 A 最大出力 1200 W 1 台
充放電制御ユニット	セル電圧上下限值設定 繰り返し充放電設定 オート, マニュアル設定 1 台
放電抵抗	0.5 Ω

表 3.2: RF 電池の諸元

Cell configuration	Main cell stack 10 series Monitor cell stack 2 series
Concentration of electrolysis solution	Vanadium ion 1.7 mol/L Sulphuric acid 2.6 mol/L
Ratings	10 V ~ 14.5 V , 10 A ~ 45 A 400 W , 0.2 kWh
Max flow	3.5 L/min
Volume of electrolysis solution	1 L / unit cell
$l \times w \times h$	$28.5 \times 17.5 \times 0.2 \text{ cm}^3$

本 RF 電池には、充放電を行うための主セルと、電解液の充電深度を起電力により測定するための端子が開放されたモニタセルがある．このモニタセルは実験に取り付けたものであり、汎用のシステムには無い．主セル、モニタセルは各々単セルが 10 枚、2 枚直列されたスタック構造となっており、ポンプより送出された同じ濃度で等量の電解液が、各単セルに並列に分配される構造であるため、入口における電解液の濃度は同一と見なせる．従って、モニタセル電圧は各セル内の充放電時バナジウムイオン濃度の充放電を行わない時の状態を表わすものとして、内部状態を示すセンサと考えることができる．図 3.3 に単セルが 10 セル直列に積層された主セルスタックの構造説明図を示す．本論文では、これを電池ユニットとも呼ぶ．

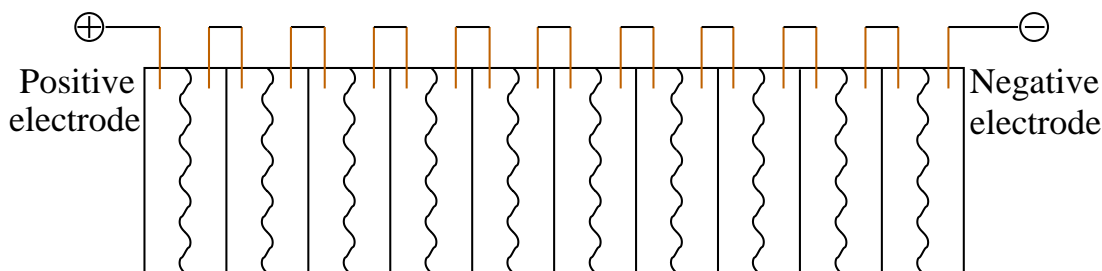


図 3.3: 主セルスタックの構造説明図

電解液はバナジウムの硫酸水溶液で，正極側と負極側に各 10 L ある．硫酸の濃度は 2.6 mol/L で，バナジウムイオンの濃度は 1.7 mol/L である．

電解液を貯蔵するタンクの材料は硬質塩化ビニルである。正極のタンクと負極のタンクの容量は各 20 L である。このタンクには窒素ガスが封入され、電解液の酸化防止が図られている。また、タンクには温度測定用挿入口が各 1 個ずつある。

ポンプ

マグネットポンプが正極側と負極側に各 1 個あり，電解液をセルとタンクの間で循環させるのに用いる．その詳細を表 3.3 に示す．

表 3.3: ポンプの特性表

Poles	2	Speed	2650/2950 rpm
Voltage	100 V	Rating	CONT.
Frequency	50/60 Hz	Output	45 W
Current	0.9/1.1 A		

3.1.2 充放電制御装置

充放電制御装置は AUTO/MANUAL スwitchの切換えにより充電操作と放電操作を，自動または手動で実現する．自動動作モードの場合，RF 電池に対して上限電圧と下限電圧を設定すると，その間で繰り返し充放電動作をさせることができる．一方，充電のみ，または放電のみを単発でさせる場合は，手動モードを用いる．

3.1.3 直流電源

松定プレシジョン株式会社製の直流電源 (PQ SERIES 電源) を用いる．定電流出力および定電圧出力の 2 つのモードがある．定電圧出力モードは負荷電流 I_L が電流の設定 I_S よりも小さいとき ($I_L < I_S$; $I_L = V_S/R_L$) に動作する．定電圧出力モードにおいては，設定した値 (V_S) で電圧は一定となり，負荷電流 I_L は負荷によって変化する．定電流出力モードでは，負荷電流 I_L が電流の設定 I_S よりも大きくなるとき ($I_L > I_S$) に一定電流で動作する．すなわち，電流は設定した値で一定となり，負荷電圧は負荷の大きさより変化する．供試電池に定電流放電と定電圧放電のどの放電方式を適用して容量試験を行うかは，電池の使用方式，データへの要求精度等によって決める必要がある．二次電池は様々な使用用途を有するが，

一般の試験方法は定電流充放電が基本である³⁸⁾。本研究では、RF 電池の定電流充放電特性を測定するために定電流出力モードを用いる。

3.1.4 負荷

負荷として用いた不燃性巻線固定抵抗器は容量が大きく、本実験の負荷として用いるのに適している。図 3.4 に示すように、負荷抵抗は $2\ \Omega$ の抵抗を 6 個並列接続し、4 個のスイッチを用いて、抵抗の大きさを変えることにより、充放電電流の大きさを変化させることができる。スイッチ K3 と K4 を ON すると、並列された 4 個の抵抗により、負荷は $0.5\ \Omega$ となる。

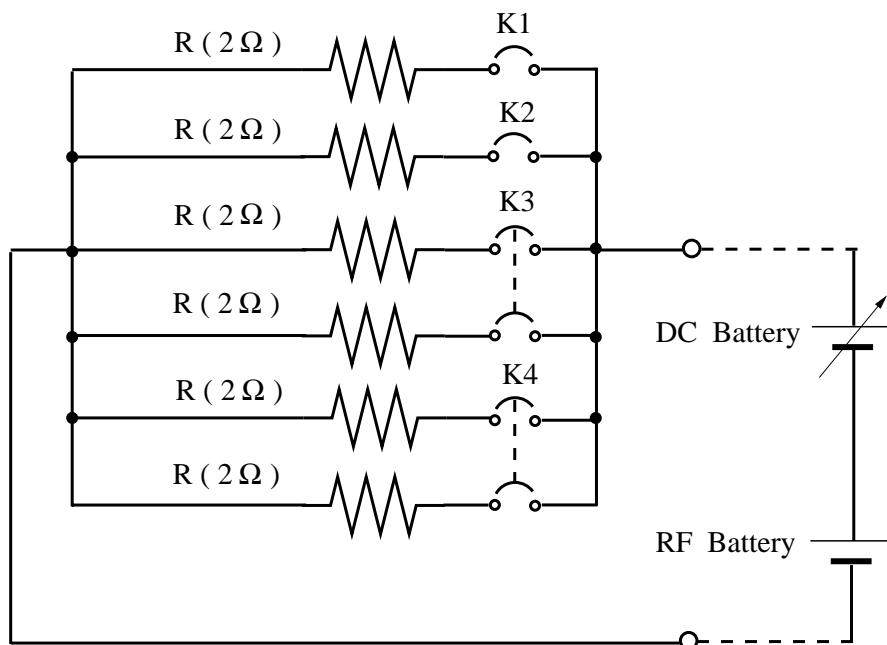


図 3.4: 負荷抵抗

3.2 測定回路

表 3.4 に、測定回路の各機器を示す。以下にその実験における使用方法について簡単に述べる。

表 3.4: 測定回路

熱電対	2 個
メモリハイコーダ	日置電機製, 8841
パワーハイテスタ	日置電機製, 3193

- 熱電対

正, 負極の電解液温度は, それぞれのタンクにおける熱電対を用いて測定できる. 充放電時, 正, 負極のタンク内における電解液温度は一樣と考える. 運転中における電解液温度は, 熱電対を用いて観測できる.

- メモリハイコーダ

日置電機製メモリハイコーダ (HIOKI 8841 MEMORY HICORDER) を用いて主セルの充放電電圧およびモニタセルの開放電圧, 電解液温度の時間変化を記録するとともに充電および放電に要する時間を測定する. メモリハイコーダの記録長は 1000 DIV であり, サンプルング周期 1 分以上で測定すると 15 時間以上の測定が可能である. これは, 本研究のような長時間の充放電実験の測定に適している.

- パワーハイテスタ

ポンプの動力損失は交流側に日置電機製パワーハイテスタ (HIOKI 3193 POWER HITESTER) を設置し, 消費電力量から測定する.

3.3 実験方法

供試 RF 電池システムの実験方法として次の二種類, 出力電圧の電流依存性と電解液の流量依存性を考える. 表 3.5 に供試 RF 電池の使用条件, 表 3.6 にその定格時の入力と出力を示す. 本実験では室温 20℃ で測定を行なっている. なお, 充電終了電圧 15.5 V, 放電終了電圧 10.0 V として, 電池のセルスタックの端子電圧

およびモニタセルの開放電圧，正極側タンク内と負極側タンク内における電解液温度を測定している．

表 3.5: 使用条件

標高	1000 m 以下
設置場所	屋内
周囲温度	5 ~ 40
湿度	30 ~ 90 % (結露なし)

表 3.6: RF 電池の入力と出力

[入力]	
電圧	100 V
周波数	60 Hz \pm 5 %
[出力性能]	
定格容量	0.2 kWh (ただし電解液温度は 30 ~ 43)
放電電流	定格 36 A (最大 50 A)

3.3.1 電流依存性の測定

本実験では，一定の電解液の流量に対して充放電電流をパラメータとして変化させる．直流電源の出力電流を 10 A~45 A の範囲で変える．RF 電池に繰り返し充放電させ，充電および放電に要する時間，主セルの端子電圧，モニタセルの開放電圧，電解液温度を測定する．

3.3.2 電解液の流量依存性の測定

電解液の流量依存性を測定する場合，電解液の流量をパラメータとし，0.25 L/min ~ 3.5 L/min の範囲で変化させ，一定電流で充放電する．電解液の流量の調整は，

ポンプ駆動用のインバータの出力周波数を変化させてポンプの回転数を制御することで行う．ここでは，RF 電池に対して繰り返し充放電を行い，充電および放電に要する時間，主セルの端子電圧，モニタセルの開放電圧，電解液温度などを測定する．

3.4 電解液の正極から負極への移動

RF 電池に対して一定流量，一定電流で繰り返し充放電を行うと，正極側タンクの電解液が減少し，負極側タンクの電解液が増加する現象がある．その原因としては大きく 2 つが考えられる．

- ヒドロニウムイオンによる水の移動 RF 電池の隔膜はヒドロニウムイオン H_3O^+ のみが通過可能なイオン交換膜構造を取る． H_3O^+ は，充電過程では正極から負極へ移動し，逆に放電過程では，負極から正極へ移動する．一つの充放電サイクル中で，充電時間は放電時間より長い．RF 電池の負極の電解液の増加量は充電時間 t_c が放電時間 t_d の差に依存すると考えられる⁴¹⁾．
- 正極と負極における電解液の濃度差による拡散に伴う物質の移動 正極側の H_3O^+ が負極側に移動することより，電解液のバナジウムイオン，硫酸イオンの濃度差が生じる．正極側のバナジウムイオンおよび硫酸イオンの濃度が負極より大きいため，正極から負極へ移動すると考えられる．

上述のように，電解液の正極から負極への移動によって両極における電解液の液面差が生じることに對して，放電後に正極のタンクと負極のタンクを連結するバイパスのバルブを一定時間開放させ，電解液の液面を調整する必要がある．ただし，電力の損失を減少させるため，放電後にバルブを開けることが勧められる．また，負極側の電解液の流量を正極側より大きくすることで，負極のセル内における電解液の圧力を正極側より大きくさせ，電解液の圧力を利用して電解液が負極に移動するのを減少させることもできる．一方で，電解液質を確保するため，適当な充放電サイクル回数後，バルブを開けたまま電解液を循環させ，正極のタンクの電解液と負極のタンクの電解液を完全に混ぜる必要がある⁴¹⁾．実際の実験において，両極の電解液が等量になるようにバルブを開けて調整している．また，電

解液を混ぜ、できる限り両極のバナジウムイオンの濃度を等しくしてから、バルブを閉め、実験を行っている。

第4章 充放電特性に関する実験結果 および検討

本章では，充放電電流の広い範囲における応答特性に基づいて出力電圧特性を表わす実験式を導出する．まず，実験の設定条件および測定値を述べる．次に，実験結果に基づき，モニタセル電圧に対する主セル電圧の変化より実験式を求める．最後に，実験式の各項が持つ電気化学的，物理的意味に関して詳しく検討し，電池の特性を支配する要因について論じる^{7, 29, 42–47}．

4.1 設定条件および測定値

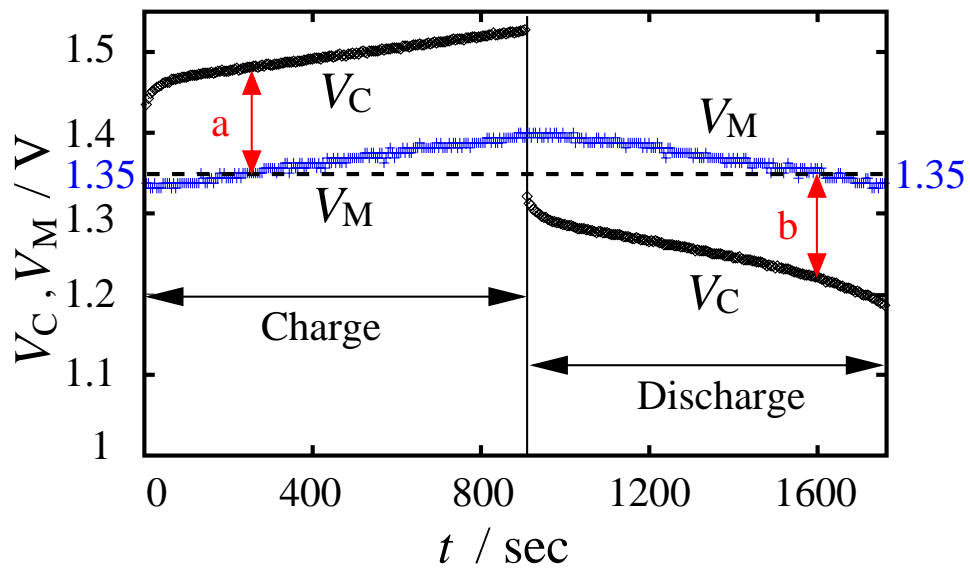


図 4.1: RF 電池端子電圧の時間変化 (充放電電流設定値：45 A)

図3.1に示す供試 RF 電池システムを用いて検討を行った．電解液が良く混合できるように最大流量の 3.5 L/min とし，定電流での充放電動作をモニタセル電圧が 1.350 V ~ 1.400 V (1 セルの電圧換算値) の範囲で繰り返し行い，モニタセル電圧と主セル電圧の時間応答を測定した．充放電電流をパラメータとして，10 A ~ 45 A の範囲で 5 A ずつ変化させた．一例として，図 4.1 に 45 A で充放電させた場合の充放電一回分の測定結果を示す．前章でも述べた通り，比較のため，主セル，モニタセル電圧を共に直列セル数で除した 1 セル当たりの電圧 V_C ， V_M として示しており， a ， b は各々充電時と放電時のモニタセル電圧に対する主セル電圧の変化を表す．ここに示した測定結果について以下に検討を加える．

4.2 実験式の導出

本節では上述の実験結果に基づいて RF 電池の電圧出力特性を表わす実験式を導出する．

4.2.1 モニタセル電圧に対する主セル電圧の変化

モニタセル電圧に対する主セル電圧の変化に基づいて RF 電池の等価直列抵抗および電極での発生過電圧における充放電電流と充電深度依存性を考察する．まず，電流をパラメータとした定電流充放電における端子電圧の時間応答より，モニタセル電圧を基準として等しい充電深度に対するデータを抽出し検討する．図 4.2 に，モニタセル電圧 $V_M = 1.350$ V に対して抽出した電圧降下 a ， b と充放電電流 I との関係を示す．ただし，各電流に対して数回充放電した結果を重ねて表している．同図より，充電時，放電時はそれぞれモニタセル電圧と主セル電圧の差が電流の 1 次関数で近似可能であることが分かる．ここで，RF 電池の主セル電圧 V_C とモニタセル電圧 V_M の差は充放電電流 I ，時間 t ，電解液の流量 W ，電解液の温度 T の関数 f と考えられる．すなわち， W ， T をパラメータとすると次の関係が考えられる．

$$V_M - V_C = f(I, t; W, T) \quad (4.1)$$

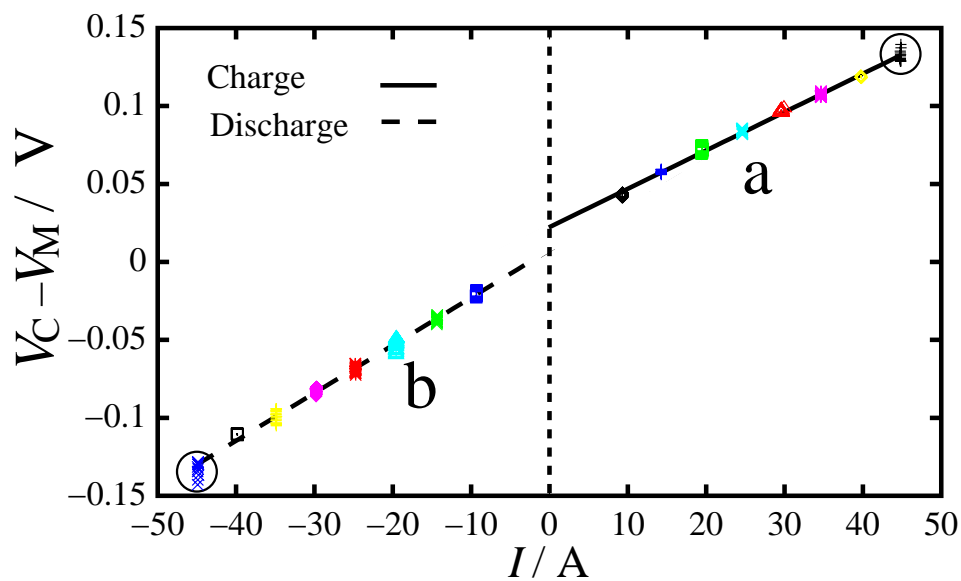


図 4.2: 充放電電流とモニタセル電圧に対する主セル電圧の降下の関係

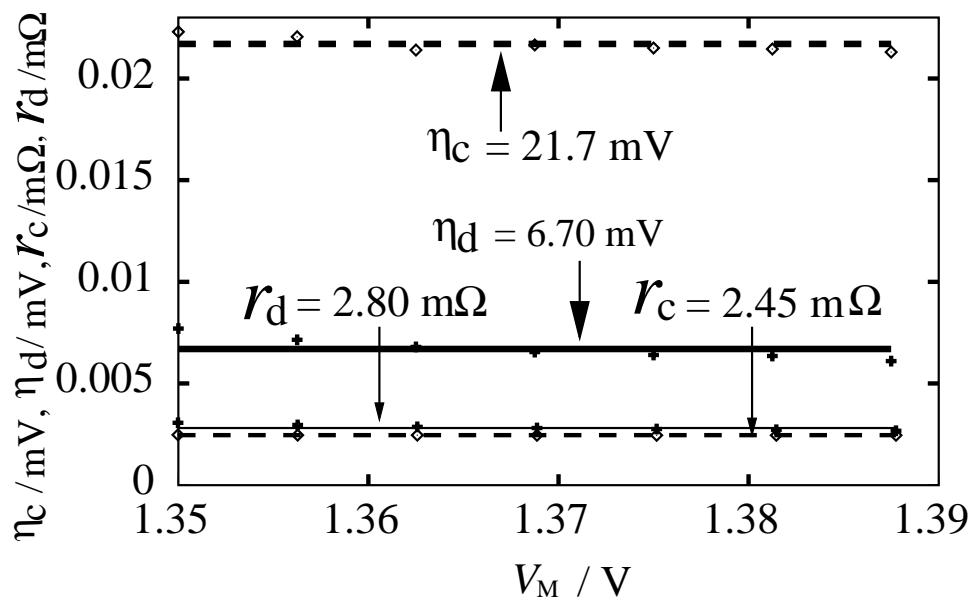


図 4.3: モニタセル電圧 (充電深度) に対する等価直列抵抗および過電圧

得られた実験結果より RF 電池の等価直列抵抗を r , セルの過電圧を η とすると , f は 1 次関数で近似できる . ただし , 電解液の流量と電解液の温度を一定に設定していることから , 上式は

$$V_M - V_C = f(I, t) = rI + \eta , \quad (4.2)$$

となる . ここで , I は放電時を正としている . 図 4.3 に , モニタセル電圧が 1.350 V ~ 1.388 V に対して求めた充放電時の等価直列抵抗 r_c , r_d および過電圧 η_c , η_d を示す . ただし , 各点は実験結果より得られたものである . 図 4.4 に , 主セル電圧の実験値と近似式 (4.2) による近似値 $V(I, t)$ との比較を示す . 同図より , 実験値と近似値はほぼ一致しているが , 充電開始時および放電開始時には差異がある . 充放電切換え直後の過渡時については 4.2.2 節で検討する . また , 図 4.4 の 1600 sec 付近の領域での差異は , 前述の特性と異なるメカニズムによるものなので , 本論文では議論の対象としていない .

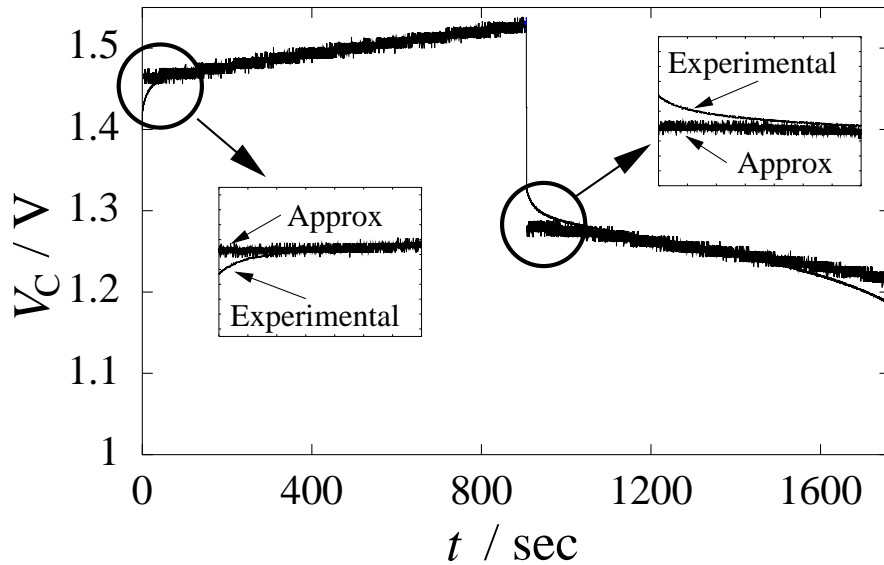


図 4.4: 実験結果と近似値の比較 (充放電電流設定値 : 45 A)

4.2.2 過渡状態における応答特性

本節では充放電切換え直後の電池出力電圧における過渡応答特性に関して検討を行う．まず，以下のように主セル電圧の実験値 V_G と近似値 $V(I, t)$ の差 $\delta V(I, t)$ を求める．ただし， $\delta V(I, t)$ が初期値の 10 % 以下になった時点からほぼ定常状態と見なしして無視する．

$$|\delta V(I, t)| = |V_G - V(I, t)| \quad (4.3)$$

ここで，充電時，放電時共に一つの関数で表すため絶対値を取るが，それぞれは符号が異なるだけなので問題はない．次に，過渡時の電圧変化の時定数を求めるため， $|\delta V(I, t)|$ に対して自然対数を取り， $\ln|\delta V(I, t)|$ の時間変化を直線で近似する．

$$\ln|\delta V(I, t)| = k_1(I) + k_2(I)t \quad (4.4)$$

式 (4.4) を以下のように変形する．

$$|\delta V(I, t)| = \exp\{k_1(I)\} \times \exp\{k_2(I)t\} \quad (4.5)$$

上式において， $\exp\{k_1(I)\} = \delta V_0(I, t)$ とすると次式が得られる．

$$|\delta V(I, t)| = \delta V_0(I, t) \times \exp\{k_2(I)t\} \quad (4.6)$$

電流をパラメータとし，15 A ~ 45 A の間で 5 A ずつ変化させ，式 (4.4) を用いて，各電流において数回繰り返して $k_1(I)$ ， $k_2(I)$ を算出し平均を取った．さらに最小二乗法を用いて求めた結果を表 4.1 に示す．図 4.5 の各点は実験値であり，実線は表 4.1 を用いて求めた結果である．

表 4.1: 充放電時の係数値

	$k_1(I)$	$k_2(I)$
Charge	$0.0307 I - 4.520$	$0.0003 I - 0.0721$
Discharge	$0.0294 I - 4.605$	$0.0005 I - 0.0372$

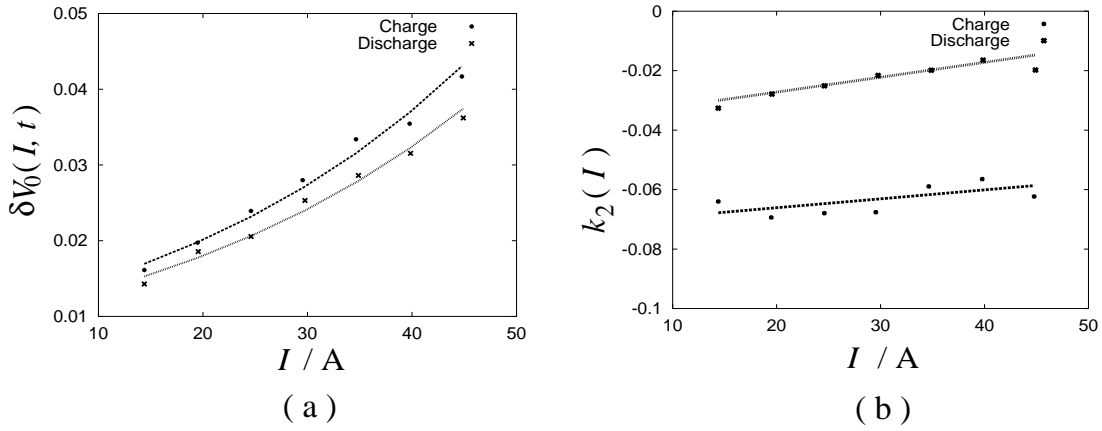


図 4.5: (a) $\delta V_0(I, t)$ と I の関係
(b) $k_2(I)$ と I の関係

4.2.3 実験式の導出

以上の考察に基づき式 (4.2) , (4.6) をまとめると , RF 電池の電圧応答の実験式は次式で与えられる .

$$V(I, t) = V_M - (rI + \eta) \pm \delta V_0(I, t) \times \exp\{k_2(I)t\} \quad (4.7)$$

図 4.6 に , 上式と実験値の比較を示す . この結果より , 式 (4.7) は充放電切換えに伴う過渡状態を精度良く表わしていることが分かる . 但し , 符号 “ \pm ” において “ $+$ ” は放電時 , “ $-$ ” は充電時を示す .

本節では実験データのパラメータ , 時間変化に基づいて実験式を導出した . 次節では得られた実験式の各項に関して検討する .

4.3 出力電圧特性の考察

本節では , 導出した実験式の各項が持つ電気化学的 , 物理的意味を検討する . これは , 出力に寄与する電気化学的 , 物理的要因を明確にすることで , 制御法の検討を可能にすることを目的としている .

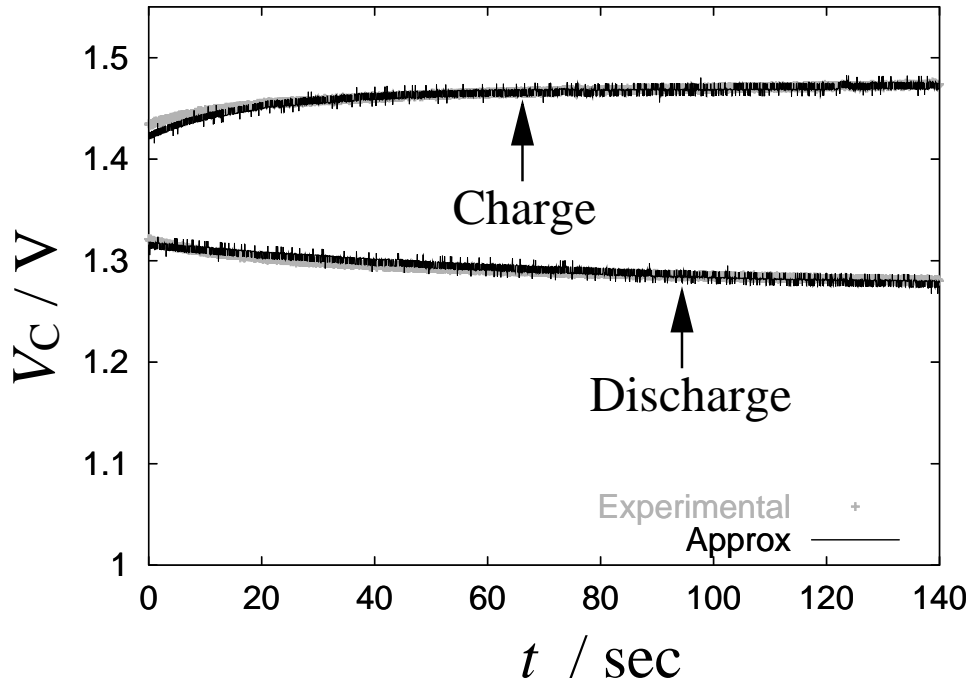


図 4.6: 充放電切換え直後の過渡状態を考慮した場合の拡大図
(充放電電流設定値：45 A)

4.3.1 第 1 項 (V_M) の意味に関する検討

まず，電池が動的平衡状態にある場合に対して，モニタセル電圧に化学的平衡状態で成立する Nernst の式を適用し，実験結果と比較検討をする．充放電時，モニタセルにおいて式 (2.3) の反応が化学的平衡状態であると仮定すると，モニタセル電圧は Nernst の式により次式で表せる⁷⁾．

$$V_M = E_e - \frac{RT}{F} \ln \frac{[V^{3+}][VO^{2+}]}{[V^{2+}][VO_2^+][H^+]^2} \quad (4.8)$$

V_M はモニタセル電圧， E_e は電池の標準起電力， R は 1 mol あたりの気体定数， T は絶対温度， F はファラデー定数， $[\cdot]$ は各イオンの濃度である．ここで，式 (4.8) において正，負極のバナジウムイオンの数および濃度が等しいとする．また，水素イオン濃度の起電力変化への影響は無視し，水素イオンの影響を考慮した電池

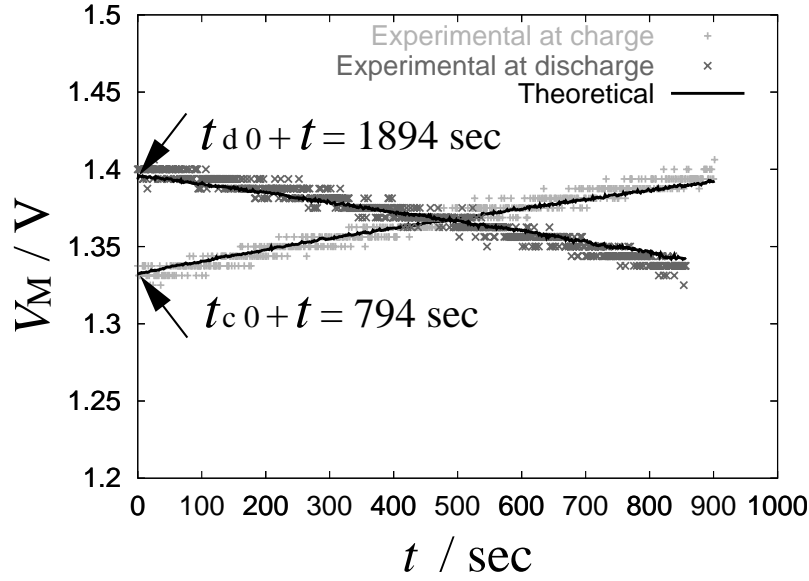


図 4.7: 理論式と実験によるセル開放電圧 (充放電電流設定値: 45 A)
充電, 放電の開始時点をも時間原点とする。

の標準起電力を E_e^0 とすると次式を得る^{7,48-51)}。

$$V_M = E_e^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]} \quad (4.9)$$

任意の充電深度から充電した場合において, 充電深度が 0 % からその充電深度まで定電流 I で充電するのに t_{c0} 秒掛かるとするとセル開放電圧は次式となる¹⁶⁾。

$$V_M = E_e^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{I(t + t_{c0})}{Q_{\max} - I(t + t_{c0})} \quad (4.10)$$

E_e^0 は水素イオンの影響を考慮した電池の標準起電力, I は充放電電流, t は充放電時間である。 Q_{\max} は, 電解液の濃度の最大値, 電解液の体積, ファラデー定数の積で, 充放電可能な最大電荷量である。同様に, 任意の充電深度から放電した場合, 充電深度 100 % からその充電深度まで定電流 I で放電するのに t_{d0} 秒要するとしたとき, 次式が得られる。

$$V_M = E_e^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{Q_{\max} - I(t + t_{d0})}{I(t + t_{d0})} \quad (4.11)$$

図 4.7 より, 充放電共に, 理論式によるセル開放電圧変化は, 実験値に良く一致することが分かる。ここで, 最小二乗法により t_{c0} は 794 sec, t_{d0} は 1894 sec と近

似てきた．以後添字 c は充電，d は放電を表す．これより，充放電時におけるモニタセル電圧は化学的平衡状態におけるセル起電力に対応するとした仮定は妥当であることが分かる．このときの電池の利用率は 23 % ぐらいでありあまり大きくないが，電池特性に影響する主要な原因を検討する際には問題がないと考える．

4.3.2 第 2 項 ($rI + \eta$) の意味に関する検討

図 4.3 より，充電時，放電時の等価直列抵抗はほぼ一定の $r_c = 2.45 \text{ m}\Omega$ ， $r_d = 2.80 \text{ m}\Omega$ であり，充電深度により変化しないことが分かる．また，充電時の過電圧 η_c は，放電時の過電圧 η_d より大きい．これは，物質移動に関係していると考えられる．4 価のバナジウムイオンの拡散係数が 5 価の拡散係数より大きく⁴⁶⁾，充電時には物質移動が遅れることも，充電時過電圧が大きくなる要因と考えられるが，これについては現時点では明らかでない．

4.3.3 第 3 項 ($\delta V_0(I, t) \times \exp\{k_2(I)t\}$) の意味に関する検討

実験式の第 3 項の要因を考察するため，過渡状態の電流依存性に関して検討する．図 4.5(a) より， $|\delta V(I, t)|$ の初期値は電流の増加に伴い充電と放電共に増加することが分かる．これは電流が増加すると入口とセル内の電解液の濃度平均 (分布) のズレが大きくなるため初期電圧が高くなっているのが原因である．例えば，入口の電解液の濃度が 50 % 一定，セル内各点の流速が同じで，一定電流 45 A で放電した場合，電荷量のバランスより，

$$\frac{20.57 \text{ sec} \times 45 \text{ A}}{1.7 \text{ mol/L} \times 50 \% \times 9.649 \times 10^4 \text{ C/mol} \times 0.1 \text{ L}} = 11 \% ,$$

であるため，出口の電解液が 11 % 少なくなり 39 % となる．同様に，放電電流 10 A~45 A において出口の電解液の濃度が 47.5 % ~39 % となる．この状態で充電に切換えたら，出口の電解液の濃度は 52.5 % ~61 % となる．従って，電流によりセル内の充電 (放電) から放電 (充電) に切換えときの濃度平均は電流が大きいほど高く (低く) なる．また，図 4.5(b) より電流の増加に伴い，時定数が長くなっている．表 4.1 より，放電 (充電) から充電 (放電) へ切換える場合の時定数は 14.5 sec~17.1 sec (31.1 sec~68.0 sec) となる．入口とセル内の濃度の差が大きい

ほど，切換え前後において濃度分布が安定した状態まで落ち着くのに要する時間が長くなり，入口の濃度とセル内部の濃度（平均または分布）が初期値の10%になるまで電流が大きいほど要する時間が長くなる．また，時定数は電解液がセルを通過する20.57 secと同じ程度であり，電解液の濃度分布に起因することが言える．過渡特性を表わす第3項はこの濃度分布に起因しており，それらを定量的に評価できることが明らかとなった．

4.4 まとめ

以上では，供試 RF 電池システムの過渡時の動特性を，実験的に検討した．モニタセルを設置し，モニタセル電圧と主セル電圧を比較することで，内部状態の計測より電池特性を考察する手法を用いた．その結果，内部抵抗および過電圧を導出する際には電解液の濃度分布および管内での電解液の流れによる時間遅れの影響が無視できることが分かった．また，過渡状態を表す電圧部分を求めることで，従来，実用電池における電流と電圧が大きい範囲において十分に検討できていなかった過渡時の電池出力特性が定量的に検討でき，電池の内部状態を表す実験式を導出できることを示した．さらに，その実験式の電気化学的，物理的妥当性を検討した．

モニタセル電圧に関しては，電気化学的な観点から考察し，電解液タンクの中の活物質の濃度変化を化学的平衡状態と仮定して，Nernst の式を用いた評価値を得た．この値を実験結果と比較し，動的平衡状態を化学的平衡状態と仮定することが定量的に問題がないことを示した．

また，モニタセル電圧と主セル電圧の差に関しては，近似式を求め，実験値と比較検討した．これより，充放電切換え時の電池の動作モードが変化した過渡状態については別途特性を考慮する必要があることが明らかとなった．そこで，過渡時の電池の電氣的応答特性に注目し，動的平衡状態に対する近似値と実験値の差に関して，実験結果に基づき検討を行った．これより，充放電セル内の過渡状態に関して時定数を考察し，過渡状態を影響する主因は充放電切換え時の平均濃度（分布）の変化によるものであることを明らかにし，充放電切換え時の過渡状態を表現可能な実験式を得た．充放電に対してパラメータ値に差があるが，現時点

では物理化学的原因が明らかでない．また，過渡状態において，電気二重層の影響も知られているが，実験結果に明らかな影響がなかったため検討していない．

充放電セル内の化学反応に関しては実験的に外部から把握することには限界があり，これらを検討するために適切なモデルによる数値計算を行う必要がある²³⁾．また，主セルにおける電解液の濃度は電解液の流量に依存するため，タンクからモニタセルへの電解液の供給の影響を検討することは，過渡時のシステムの最適制御を考える上で重要な課題である．これらを着実に行うことで実用上の RF 電池システムの過渡時出力を制御することが可能となるものと考えられる．

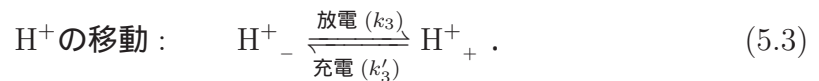
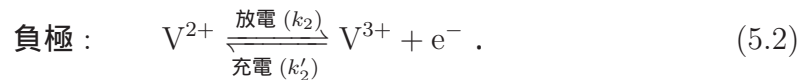
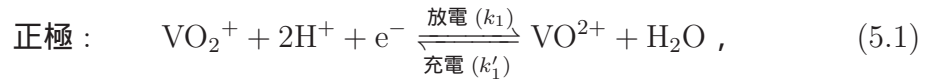
第5章 化学反応論に基づくレドックスフロー電池の動的モデル

本章では，物理現象と反応速度論に基づいて RF 電池のモデルを構築する．RF 電池の電解液の濃度変化は，化学反応，電解液の流れ^{52, 53)}，電気回路の外的制約によって決まる．従って，システムのモデルは非常に複雑な多次元多重時間スケールの動特性を持つ．このモデルの妥当性は，数値計算結果と実験結果を比較することより定量的，定性的に検証される．提案する RF 電池のモデルは一般的で，実験に用いられた供試 RF 電池システムの電池容量の限界には影響されない．従って，モデルは電池の動作パラメータの調整と過渡動作における制御方式の設計に用いられることが期待される．

5.1 電解液の濃度変化と出力電圧

5.1.1 レドックスフロー電池の構造と電極反応

RF 電池はバナジウムイオンの価数変化により充放電される．電流が電極を流れるとき，充放電セルにおいて次の関係式が成り立つ．



式 (5.1)，(5.2) は式 (2.1)，(2.2) を再掲している．また，下付き添字 “-”，“+” はそれぞれ負極側，正極側を指す． VO_2^+ は正極， V^{2+} は負極にある．これらは放電

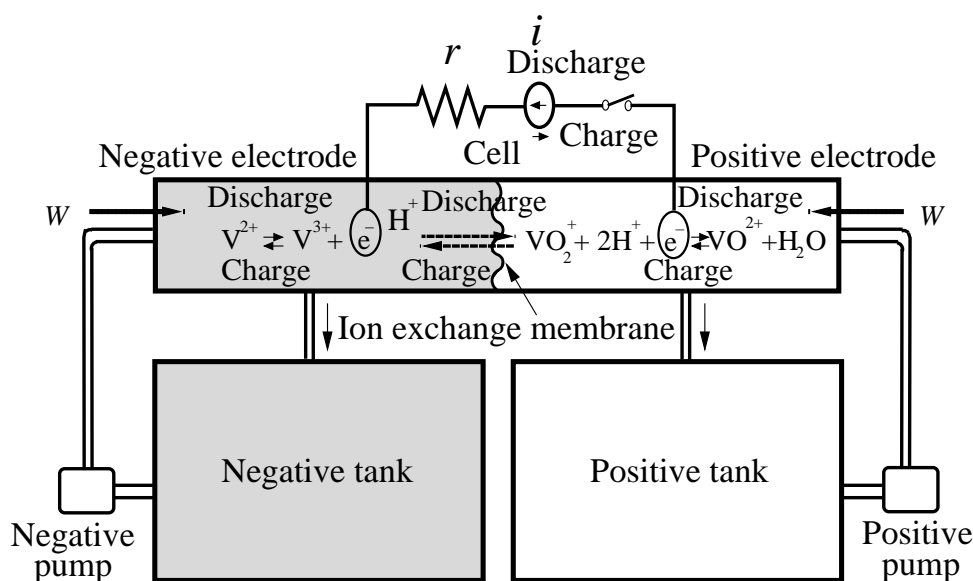


図 5.1: RF 電池の充放電回路，充放電セル，電解液循環系の概略図

(図 2.1 を再掲)

時には VO^{2+} ， V^{3+} になる．この過程において， H^+ はイオン交換膜を通して負極から正極へ移動すると同時に， e^- は出力端子を通して負極から正極へと移動する．充電時は逆である．RF 電池は充放電するセルと電解液を蓄えるタンクが分離された構造を取る．タンクとセルは各々正極側と負極側に分離されている．正極側，負極側の電解液はそれぞれ電解液の循環回路に設置されたポンプにより，セルとタンクとの間で循環される．各種のイオンの濃度は，電極反応と電解液の流れによって支配される．ここで，ポンプによるタンクからの電解液の供給はセルにおける電解液の濃度変化を緩和する効果がある．図 5.1 に RF 電池の充放電回路，充放電セル，電解液循環系の概略図を示す．充電，放電過程は外部電気回路の電流の流れ方向によって切換えられる．二つの動作において電流は逆方向に流れる．充電動作において，負荷抵抗は 0 となる．

5.1.2 一定流量における電解液の濃度変化

上述のように，電解液中における各イオンの濃度変化は化学反応，電解液の流れ，電気回路の外的制約によって支配される．以下の議論において，次の仮定をおく．すなわち，電解液がタンクとセル間の管内を流れる際に生じる時間遅れ，タンク内とセル内での混合時間は無視可能とする．なお，充電，放電における化学反応速度は等しいとし，両極における電解液の流量は常に等しいとする．その結果， VO_2^+ の濃度変化は次式によって与えられる．

$$\frac{d[\text{VO}_2^+]_C}{dt} = \mp k_1 [\text{VO}_2^+]_C [\text{H}^+]_{C+}^2 [\text{e}^-]_+ + \frac{W}{\alpha_C} \{ [\text{VO}_2^+]_T - [\text{VO}_2^+]_C \} \quad (5.4)$$

但し， $[\cdot]$ は物質の濃度， k_1 は化学反応速度を意味する．なお，下付き添字 “C”，“T” は各々セル，タンクを指し， α_C はセルの体積である．バナジウムイオンの濃度変化は化学反応による部分と電解液の循環による部分からなる．上式の第1項は5価のバナジウムイオンの濃度変化が化学反応により影響される量である．符号 “+” と “-” はそれぞれ充電過程においては5価のバナジウムイオンの濃度が増加し，放電過程においては減少することを意味する．第2項は VO_2^+ の濃度が電解液の流れによって変化する部分である．この項は，電解液の流量，セルの体積，セル内とタンク内における電解液の濃度差によって決まる．また， V^{2+} の濃度変化は次式で与えられる．

$$\frac{d[\text{V}^{2+}]_C}{dt} = \mp k_2 [\text{V}^{2+}]_C + \frac{W}{\alpha_C} \{ [\text{V}^{2+}]_T - [\text{V}^{2+}]_C \} \quad (5.5)$$

同様に，他のイオンの濃度変化を導出することができる．一方，式 (5.1)~(5.3) より，正極における水素イオンの濃度変化は次式となる．

$$\frac{d[\text{H}^+]_{C+}}{dt} = \mp 2k_1 [\text{VO}_2^+]_C [\text{H}^+]_{C+}^2 [\text{e}^-]_+ \pm k_3 [\text{H}^+]_{C-} + \frac{W}{\alpha_C} \{ [\text{H}^+]_{T+} - [\text{H}^+]_{C+} \} \quad (5.6)$$

同様に，負極における水素イオンの濃度変化は次式となる．

$$\frac{d[\text{H}^+]_{C-}}{dt} = \mp k_3 [\text{H}^+]_{C-} + \frac{W}{\alpha_C} \{ [\text{H}^+]_{T-} - [\text{H}^+]_{C-} \} \quad (5.7)$$

負極において，水素イオンは化学反応に参加していないため，式 (5.7) は式 (5.6) に比べて1項少ない．さらに， V^{2+} の濃度と外部電気回路の電流との関係は次式となる．

$$\mp k_2 [\text{V}^{2+}]_C = \mp k_1 [\text{VO}_2^+]_C [\text{H}^+]_{C+}^2 [\text{e}^-]_+ = \mp \frac{i}{\alpha_C F} \quad (5.8)$$

充放電動作において上式が得られる．以下の議論においては， V^{2+} と VO_2^+ の濃度は等しいとし，電解液の濃度は V^{2+} を指す．この RF 電池において V^{2+} の数はセル内とタンク内の総数からなる．充放電動作において，以下の関係が常に成り立つ．

$$\alpha_C[V^{2+}]_C + \alpha_T[V^{2+}]_T = \frac{N}{N_A} \quad (5.9)$$

N_A はアボガドロ数である． V^{2+} の総数の変化と電流の関係を以下に示す．

$$\frac{1}{N_A} \frac{dN}{dt} = \mp \frac{i}{F} \quad (5.10)$$

以上をまとめるとバナジウムイオン V^{2+} の濃度変化は次式となる．

$$\begin{aligned} \frac{d^2[V^{2+}]_C}{dt^2} = & - \left\{ W \left(\frac{1}{\alpha_T} + \frac{1}{\alpha_C} \right) - \frac{1}{W} \frac{dW}{dt} \right\} \frac{d[V^{2+}]_C}{dt} \\ & \mp \frac{1}{\alpha_C F} \frac{di}{dt} \mp \left(\frac{W}{\alpha_T} - \frac{1}{W} \frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{\alpha_C} \frac{i}{F} \end{aligned} \quad (5.11)$$

一定流量 W_0 においてモデル式 (5.11) は以下のように簡略化される．

$$\frac{d^2[V^{2+}]_C}{dt^2} = -W_0 \left(\frac{1}{\alpha_T} + \frac{1}{\alpha_C} \right) \frac{d[V^{2+}]_C}{dt} \mp \frac{1}{\alpha_C F} \frac{di}{dt} \mp \frac{W_0}{\alpha_T \alpha_C} \frac{i}{F} \quad (5.12)$$

ここで，タンク内におけるバナジウムイオンの濃度変化は次式で与えられる．

$$\frac{d[V^{2+}]_T}{dt} = \frac{1}{\alpha_T} \left\{ -\alpha_C \frac{d[V^{2+}]_C}{dt} \mp \frac{i}{F} \right\} \quad (5.13)$$

式 (5.12) , (5.13) は RF 電池の動作原理に基づいて導出している．次節では，電解液の濃度と RF 電池の出力端子電圧の関係を述べる．

5.1.3 レドックスフロー電池の出力端子電圧

RF 電池の無負荷時電圧 E_{eC} は Nernst の式に基づいてセル内の電解液の濃度を用いて表せる⁷⁾．

$$E_{eC} = E_e + \frac{RT}{F} \ln \frac{[V^{2+}]_C [VO_2^+]_C [H^+]_{C+} [H^+]_{C+}}{[V^{3+}]_C [VO^{2+}]_C} \quad (5.14)$$

Nernst の式は化学的平衡状態において成り立つ式である．しかしながら，第4章の検討より，動的平衡状態においても成立することが確認されている．ここで，充

電深度が 100 % の場合，正極には 5 価のバナジウムイオンは存在するが，4 価のバナジウムイオンは存在しない．同様に，充電深度が 100 % の場合，負極には 2 価のバナジウムイオンは存在するが 3 価のバナジウムイオンは存在しない．この時の 2 価のバナジウムイオンの濃度は最大となる． $[V_{\max}]$ と表し，充電深度 100 % 時の 2 価と 5 価のバナジウムイオンの濃度が等しいとすると，任意の状態において， $[VO^{2+}] = [V^{3+}]$ ， $[VO_2^+] = [V^{2+}]$ となり，式 (5.14) は次式となる．

$$E_{eC} = E_e + \frac{RT}{F} \ln \frac{[V^{2+}]_C^2 [H^+]_{C+}^2}{[V^{3+}]_C^2} \quad (5.15)$$

上式を整理すると次式を得る．

$$E_{eC} = E_e + \frac{RT}{F} \ln [H^+]_{C+}^2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[V^{2+}]_C^2}{[V^{3+}]_C^2} \quad (5.16)$$

上式の 2 乗のものを自然対数の前に出すと次式が得られる．

$$E_{eC} = E_e + \frac{2RT}{F} \ln [H^+]_{C+} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{[V^{2+}]_C}{[V^{3+}]_C} \quad (5.17)$$

水素イオン濃度の起電力変化への影響は無視し，水素イオンの影響を考慮した電池の標準起電力を $E_e^0 = E_e + \frac{2RT}{F} \ln [H^+]_{C+}$ とすると次式を得る⁷⁾．

$$E_{eC} = E_e^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{[V^{2+}]_C}{[V^{3+}]_C} \quad (5.18)$$

また， $[V^{3+}]_C = [V_{\max}] - [V^{2+}]_C$ であるため，次式を得ることができる．

$$E_{eC} = E_e^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{[V^{2+}]_C}{[V_{\max}] - [V^{2+}]_C} \quad (5.19)$$

もう一方，負荷時電圧は回路方程式より次式となる．

$$E_C = E_{eC} \mp i(r + \beta) \quad (5.20)$$

以上の結果より，RF 電池の動特性は式 (5.12)，(5.13)，(5.19)，(5.20) によって推定できる．

5.2 モデル式とその妥当性

前節では，RF 電池のモデル式が得られた．本節では，実験結果と数値計算結果によってモデル式の妥当性を議論する．

5.2.1 一定流量におけるモデル式

ここでは，電解液の一定流量における RF 電池の動特性に関して検討する．表 5.1 に変数，パラメータ，定数を示す．以下，表 5.1 を用いて，式 (5.12)，(5.13)，(5.19)，(5.20) に対して変数変換，パラメータ変換を行う．まず，セルにおける電解液の濃度変化は，式 (5.12) によって表せる．

$$\frac{d^2x_1}{dt^2} + W_0 \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) \frac{dx_1}{dt} \pm \frac{1}{\mu_1 F} \frac{dx_3}{dt} \pm \frac{W_0}{\mu_1 \mu_2} \frac{x_3}{F} = 0 \quad (5.21)$$

また，タンクにおける電解液の濃度変化は式 (5.13) によって与えられる．

$$\frac{dx_2}{dt} + \frac{1}{\mu_2} \left\{ \mu_1 \frac{dx_1}{dt} \pm \frac{x_3}{F} \right\} = 0 \quad (5.22)$$

そして，無負荷時の電圧は式 (5.19) より与えられる．

$$x_4 = E_e^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{x_1}{\mu_3 - x_1} \quad (5.23)$$

最後に，負荷時の電圧は式 (5.20) より次式となる．

$$x_5 = x_4 \mp x_3(\mu_4 + \mu_5) \quad (5.24)$$

一定流量において，化学反応および電気回路の制約を考慮するとモデル式 (5.21)～(5.24) が得られる．このシステムにおいて，電解液の流量 W を制御するために，流量の動特性を含めたモデルの使用範囲は広げることが容易である．

5.2.2 動的モデルの妥当性

化学反応論に基づく RF 電池のモデルの妥当性はモデルを用いた数値計算結果と実験結果を比較することによって確認できる．もし，式 (5.21) の電流 x_3 を一定電流と仮定すると， $\frac{dx_3}{dt} = 0$ となり，セルにおける電解液の濃度変化は次式で与えられる．

$$\frac{d^2x_1}{dt^2} + W_0 \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) \frac{dx_1}{dt} \pm \frac{W_0}{\mu_1 \mu_2} \frac{x_3}{F} = 0 \quad (5.25)$$

表 5.1: モデル式 (5.21) ~ (5.24) における変数, パラメータ, 定数の命名

x_1	concentration of V^{2+} in cell ($[V^{2+}]_C$)
x_2	concentration of V^{2+} in tank ($[V^{2+}]_T$)
x_3	charging/discharging current (i)
x_4	no-load voltage (E_{eC})
x_5	on-load voltage (E_C)
μ_1	volume of cell (α_C)
μ_2	volume of tank (α_T)
μ_3	maximal concentration of vanadium
μ_4	load resistance
μ_5	impedance of battery
E_e^0	standard electromotive force based on the concentration of hydrogen ion
W_0	flow rate

以下, 12 はセルの数を意味し, 電解液の流れが 12 セルに等しく分配されることを意味する. まず, 1 セル当たりの電解液の流量を 3.5/12 L/min, 充放電電流を 35.0 A, 電解液の温度を 35.0 と設定して数値計算を行なう. ここで, 放電動作の数値計算は放電開始時の電解液の濃度を 1.7 mol/L と与えて行い, 放電動作から充電動作への切換えはセル内における電解液の濃度が 0.0 mol/L となった時点である.

図 5.2 に, 式 (5.22), (5.25) より求めた $x_2 = [V^{2+}]_T$, $x_1 = [V^{2+}]_C$ を示す. 無負荷時電圧 $x_4 = E_{eC}$ と負荷時電圧 $x_5 = E_C$ は式 (5.23) と式 (5.24) により得られる. 但し, モニタセル電圧はモニタセル内における電解液の濃度を用いる. ここで, 充放電動作における内部抵抗 μ_5 は, それぞれ実験により求めた値である. 4.2.1 節の実験値を用いると, 放電動作においては 2.80 m Ω , 充電動作において μ_5 は 2.45 m Ω となる. $[V^{2+}]_T$ と $[V^{2+}]_C$ は放電期間では減少し, 充電期間では増加する. 放電時, タンク内の電解液の濃度はセル内の電解液の濃度より高い. 一方, 充電時, タンク内の電解液の濃度はセル内の電解液の濃度より低い. これは, ポンプによるタ

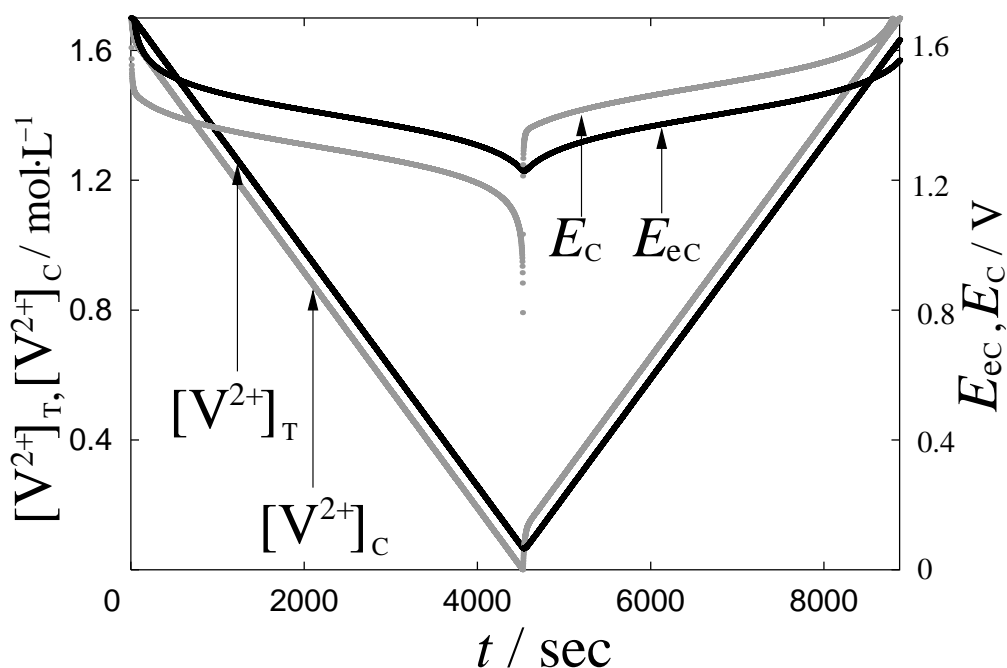


図 5.2: 充放電時の $[V^{2+}]_T$ および $[V^{2+}]_C$, E_C (負荷時電圧) および E_{eC} (無負荷時電圧) の数値計算結果

ンクからセルへの電解液の供給より，電解液の濃度変化が小さくなったためである．同時に，電圧は放電時には単調降下し，充電時には単調増加する．従って，導出した RF 電池のモデルは定性的に電池の動作原理を表わしており，モデルは妥当であると考えられる．

図 5.3 に出力電圧の数値計算結果と実験結果を示す．他の電流値でも実験結果と数値計算結果が一致していることを確認している．ここでは，その一例を取り上げて議論する．同図で，電解液の流量は 3.5 L/min ，充放電電流は 36.4 A と設定した．ここで，1 セル当たりの平均流量は $3.5/12 \text{ L/min}$ である．充放電動作における最大出力電圧は 1.55 V である．数値計算結果と実験結果が定量的に一致していることが分かる．しかしながら，放電動作は長く，遷移時間と電圧降下は若干違いがある．切換え時間は出力電圧の限界によって与えられる．その結果，数値計算および実験においてイオン濃度の変化が充放電切換えを自動的に決める．RF

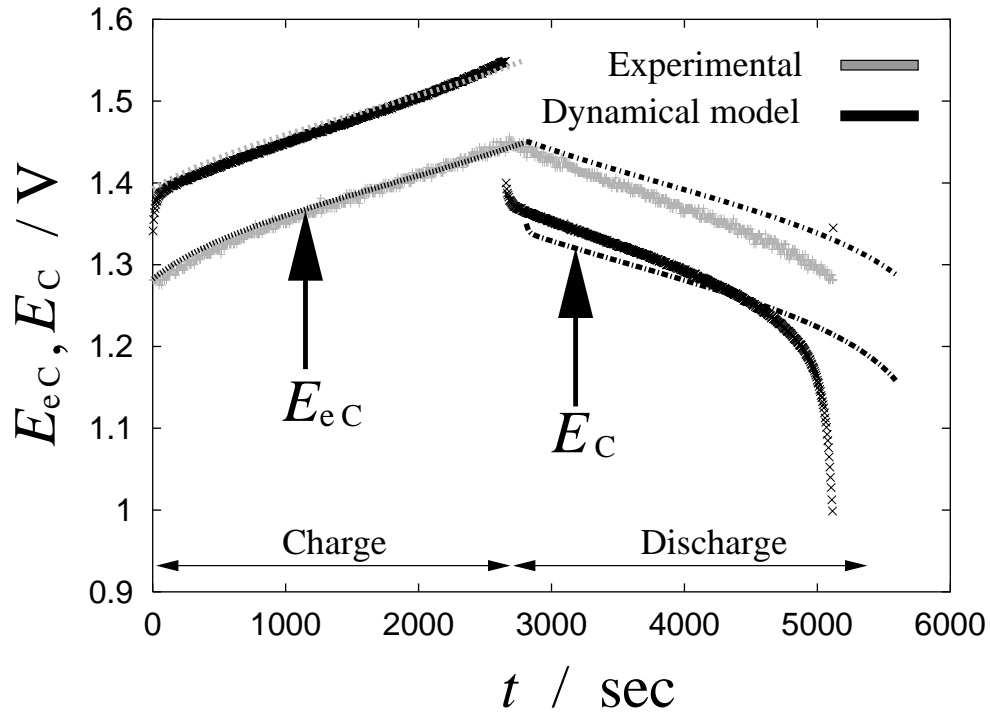


図 5.3: 負荷時と無負荷時電圧の数値計算結果と実験結果 (3.5 L/min , 36.4 A)
数値計算結果は式 (5.23) , (5.24) による .

電池のモデル式を導出するに当たって，問題の繁雑さを避けるために以下の仮定を置く．すなわち，電解液がタンクとセル間の管を流れる際に生じる時間遅れ，タンクとセル内での混合時間は無視可能である．数値計算結果と実験結果を比較することにより，モデル式の妥当性を検討する．そのためには，モデル式を導出するときの仮定を満足する実験が必要となる．実験においては，電解液の流量が大きいほど電池のモデルを導出した際の仮定に近い条件が成立する．従って，電解液の流量が一番大きい 3.5 L/min と設定している．時間遅れと混合時間を考慮したモデルに関しては，導出したモデル式にこれらを考慮した項を追加することになる．しかしながら，モデル式が電池特性の本質の部分を表すには支障がないため，本論文の対象とはしていない．放電動作数値計算の初期値は，充電終了時の電解液の濃度を用いる．

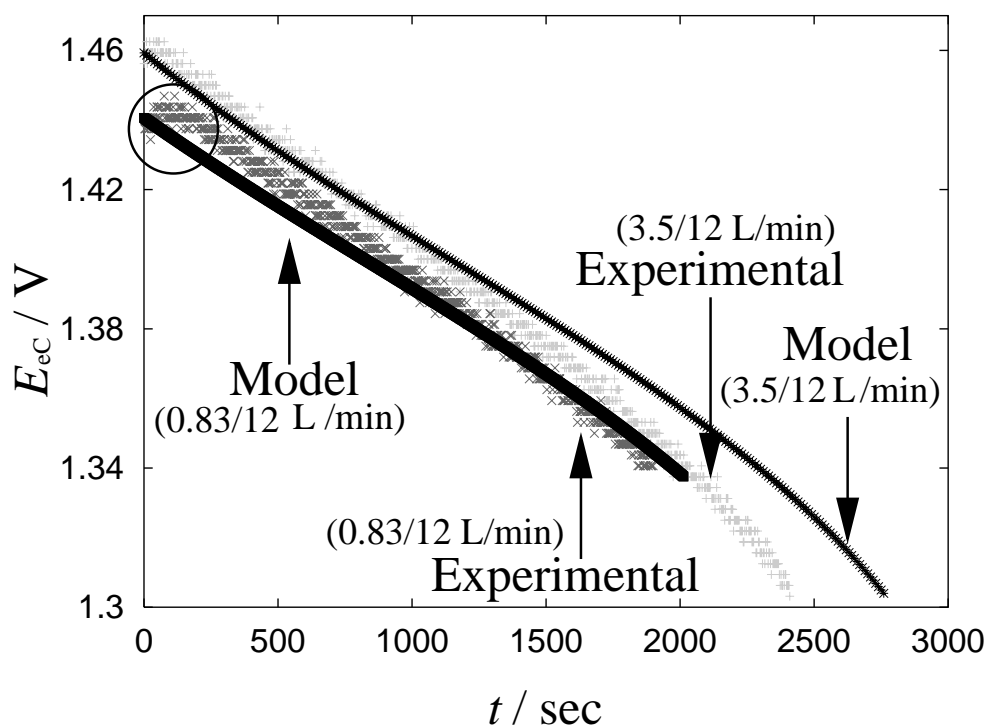


図 5.4: 放電時における無負荷時の出力電圧の数値計算結果と実験結果
(0.83/12 L/min , 3.5/12 L/min , 36 A)

電池特性に対する電解液の流量の影響を考察するために、数値計算結果と実験結果を図5.4に示す。本図の実験結果は、電解液の流量を0.83/12 L/min , 3.5/12 L/min とし、放電電流を36 A とし、セルの電圧が10 V~15.5 V の間で充放電した場合の放電期間における無負荷時電圧である。数値計算では実験でのパラメータを用いた。図5.4より、放電に要する時間は電解液の流量が大きくなると実験結果および数値計算結果がともに長くなることが確認できる。しかしながら、無負荷時電圧が放電にも関わらず上昇してから減少することが分かる(図中 印の所)。また、電解液の流量が0.83/12 L/min 時の出力電圧の時間遅れが3.5/12 L/min 時より大きいことが分かる。その原因としては、セルとタンクでの電解液の混合時間と管で流れるときのむだ時間が考えられる。従って、より詳細な検討ではこれらを考慮する必要があることが分かる。

本節では，一定電流および一定流量において数値計算を行なった．数値計算結果と実験結果は良く一致している．これは提案したモデル式が妥当であることを示している．従って，本章で導いた電池の動的モデルは，電池の動特性を把握するための数値計算に応用可能と言える．切換え時間は出力電圧によって決められる．しかしながら，時間遅れの問題はモデル化が難しく，今後の検討に残し，本論文では扱わない．また，放電動作において，電圧降下の実験値と数値計算結果が明らかに異なっている．これは実験と数値計算のセルとタンク内における電解液量の差が原因であると考えられる．

5.3 レドックスフロー電池の動特性の数値計算結果

5.3.1 過負荷時における出力端子電圧

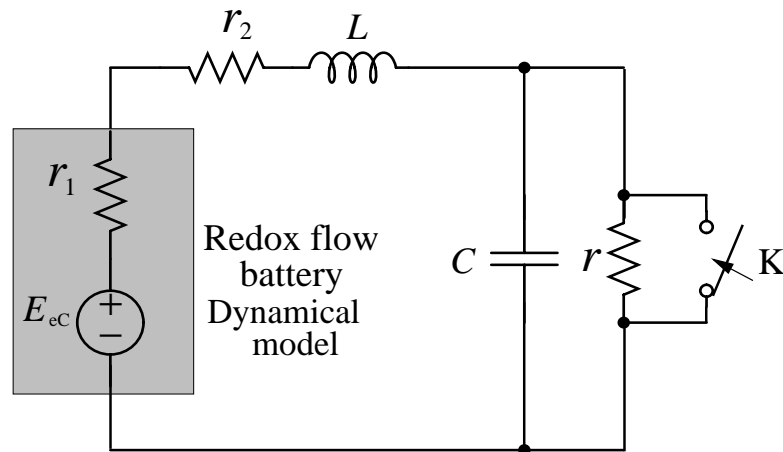


図 5.5: RF 電池の放電回路

本節では，提案した RF 電池のモデルを用いて負荷変動時の電池の出力特性を検討する．図 5.5 に放電回路図を示す．スイッチを投入した際に放電電流は次式で表わすことができる．

$$\frac{dx_3}{dt} - \frac{1}{L} \{x_4 - (r_1 + r_2)x_3\} = 0 \quad (5.26)$$

放電時，セル内における電解液の濃度は式 (5.21) より求められる．すなわち，式 (5.21) の符号が “+” 時により，次式が得られる．

$$\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{1}{\mu_1 F L} \left\{ x_4 + \left(\frac{W_0 L}{\mu_2} - r_1 - r_2 \right) x_3 \right\} + \left(\frac{W_0}{\mu_1} + \frac{W_0}{\mu_2} \right) \frac{dx_1}{dt} = 0 \quad (5.27)$$

表 5.2: 回路のパラメータ

r_1	2.80 mΩ
r_2	12.8 mΩ
r	50 mΩ
C	1.0 F
L	0.1 H

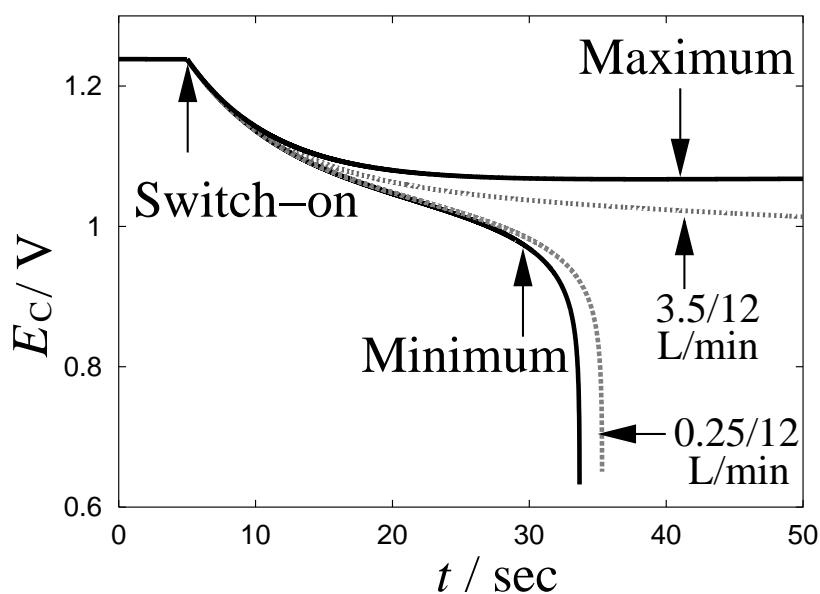


図 5.6: RF 電池の出力電圧の流量依存性

表 5.2 に、数値計算に用いた回路のパラメータを示す。図 5.6 に過負荷運転時における RF 電池の出力電圧の数値計算結果を示す。セルにおける電解液の初期濃度を 0.2 mol/L とする。スイッチを投入し、電解液の流量が異なった場合の数値計算結果を示す。電解液の流量が大きいと出力電圧は高く、放電時間が長くなることが分かる。電解液の流量を適切にすると高い電圧が得られる。電池のアンペアアワー容量を充分に利用するためには、電解液の流量を大きくし、放電時間を長くすることで実現することができる。また、電解液の流量を制御することで変化できる電圧の範囲は、同図に示す Maximum と Minimum との間である。言い換えれば、Maximum 電圧はバナジウム系 RF 電池において電解液の流量を大きくすることで得られる最大電圧である。

5.3.2 周波数特性

本節では、充電電流に正弦波の揺らぎを与えた場合、RF 電池の周波数応答特性に関して検討する。これは、電池モデルの実用において必要となる。ここで、充電電流 i を次式で与える。

$$x_3 = i_0(1 + \gamma \sin \omega t) \quad (5.28)$$

上式を用いると、モデル式 (5.21) は次式となる。

$$\frac{d^2 x_1}{dt^2} + W_0 \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) \frac{dx_1}{dt} - \frac{i_0 \gamma \omega \cos \omega t}{\mu_1 F} - \frac{W_0 i_0 (1 + \gamma \sin \omega t)}{\mu_1 \mu_2 F} = 0 \quad (5.29)$$

上式より、濃度変化 $y \left(= \frac{dx_1}{dt} \right)$ が得られる。

$$y = \frac{i_0}{F} \{1 + K \sin(\omega t + \delta)\} + \frac{i_0}{F} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} - K \sin \delta \right) e^{-\frac{W_0}{\mu_1 \mu_2} t} \quad (5.30)$$

但し、 K 、 δ は次式で与えられる。

$$K = \gamma \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{\mu_2 \omega}{W_0} \right)^2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mu_1 \mu_2 \omega}{W_0} \right)^2}} \quad (5.31)$$

$$\delta = \arccos \left\{ 1 + \left(\frac{\mu_2 \omega}{W_0} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} - \arccos \left\{ 1 + \left(\frac{\mu_1 \mu_2 \omega}{W_0} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

式 (5.30) における減衰項 $e^{-\frac{W_0}{\mu_1\mu_2}t}$ より, 充放電切換え時の時定数は電解液の流量, タンクとセルの体積に依存していることが分かる. 時定数を短くするためには, 電解液の流量を大きくし, セルとタンクの体積の積を小さくする必要がある ($\mu_1 < \mu_2$). 濃度変化の最大値は次式で近似できる.

$$y_{\max} = \frac{i_0}{F}(1 + K) \quad (5.32)$$

ω を次式で与える場合, δ は最大値を持つ.

$$\omega = W_0 \frac{\sqrt{-(\mu_1^2 + 1) + \sqrt{(\mu_1^2 + 1)^2 + 8\mu_1\mu_2^2}}}{2\mu_1\mu_2}$$

ここで, y_{\max} と δ の関係は次式で与えられる.

$$y_{\max} = \frac{i_0}{F} \left\{ 1 + \frac{\gamma \cos \delta}{\mu_1} - \frac{\mu_2 \gamma \cos \delta}{\mu_1} \frac{1}{1 + \mu_1 \left(\frac{\mu_2}{W_0} \right)^2 \omega^2} \right\}$$

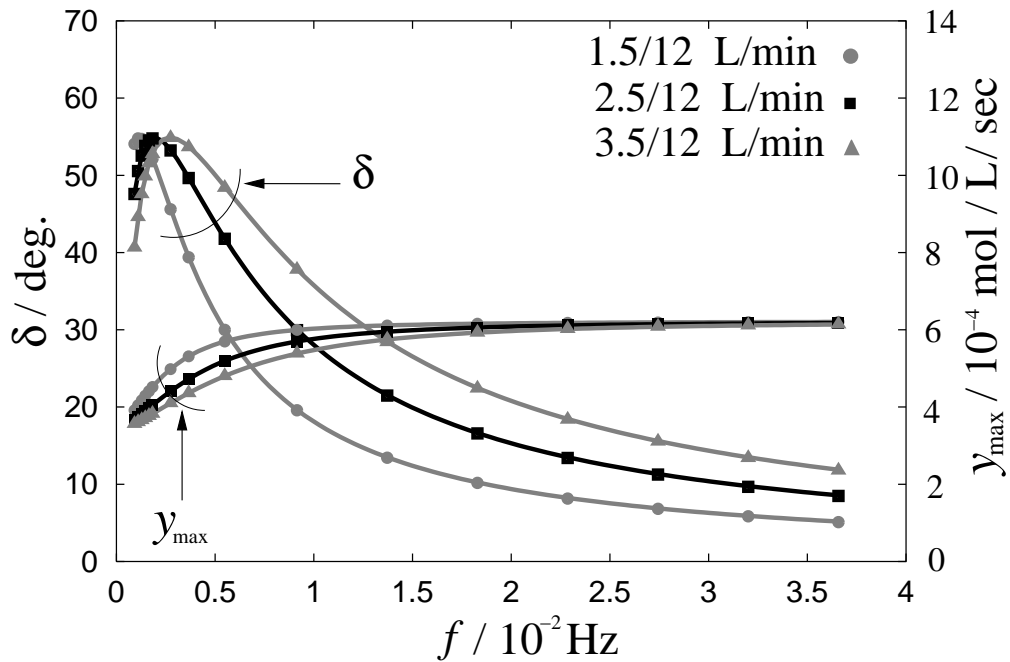
ここで, 次の関係が導かれる.

$$\omega^2 = \frac{(1 + \mu_1^2) \cos^2 \delta - 2\mu_1 \pm \cos \delta \sqrt{\mu_2(1 + \mu_1^2) \cos^2 \delta - 2\mu_1\mu_2(1 + \sin^2 \delta)}}{2\mu_1^2 \left(\frac{\mu_2}{W_0} \right)^2 \sin^2 \delta}$$

従って, δ と y_{\max} の関係は次式で与えられる.

$$y_{\max} = \frac{i_0}{F} \left\{ 1 + \frac{\gamma \cos \delta}{\mu_1} - \frac{2\mu_2 \gamma \sin^2 \delta}{\mu_2^2 \cos \delta \pm \sqrt{\mu_2(1 + \mu_1^2) \cos^2 \delta - 2\mu_1\mu_2(1 + \sin^2 \delta)}} \right\} \quad (5.33)$$

ここで, y_{\max} と δ の周波数特性を検討する. そのため, $i_0 = 30.0 \text{ A}$, $\gamma = 0.1$, $\mu_1/\mu_2 = 1/9$ において, 電解液の流量は 1.5/12, 2.5/12, 3.5/12 L/min と設定し, 数値計算を行なった. 図 5.7 に, それらの周波数応答特性を示す. 同図において, 点はモデル式 (5.29) より得られ, 線は式 (5.31) と式 (5.32) より得られたものである. この結果は電池特性を解析評価するに当たって大切である. 同図において低い周波数で位相差はピーク値を持つ. 周波数特性は RF 電池の連成系の動力学的理解に役立つものと思われる.

図 5.7: y_{\max} と δ の周波数特性

(電流 : 30.0 A; 電解液の流量 : 1.5/12 , 2.5/12 , 3.5/12 L/min)

図 5.8 に y_{\max} と δ の関係を示す． $\mu_1/\mu_2 = 1/3$ と $1/9$ のときの数値計算において， μ_1/μ_2 の比が大きいと， y_{\max} の範囲は小さくなることが分かる．この結果は，セルとタンクの容量を設計するための有益な情報を提供している．周波数応答特性に関しては，実験システムで測定可能な周波数領域では位相と電圧の関係に類似の特徴が間接的に見られた．しかし，電解液の濃度と位相の関係は電解液の濃度を直接測定して得ることが困難であるため，現時点では検証ができていない．この点についてはモデルが導く結果の妥当性を検証する上で不可欠であり，今後実験装置の改良も含めた研究が必要である．それによって提案したモデルが広く使用可能なものとなることが期待される．

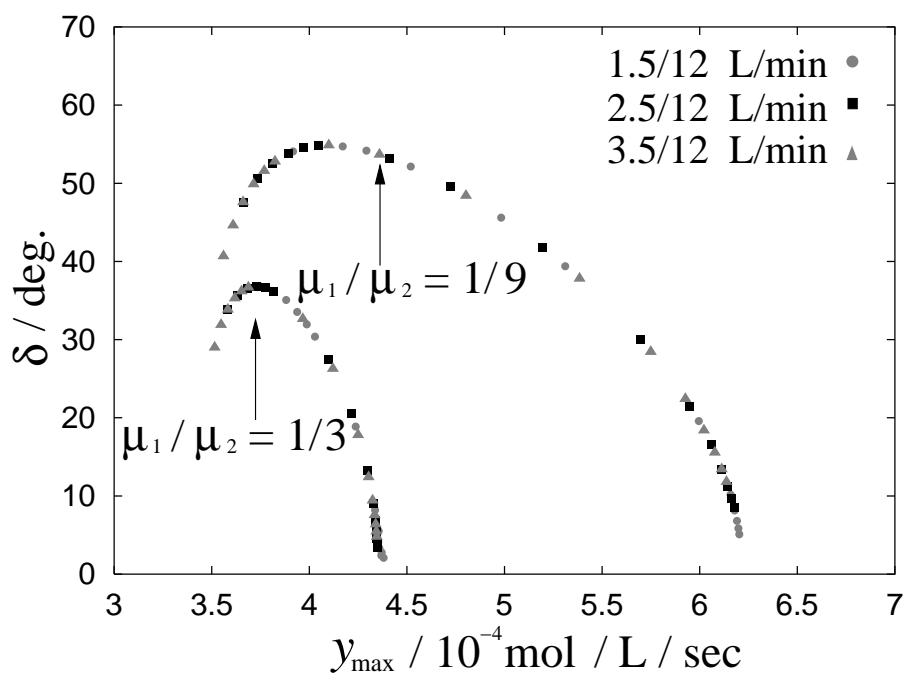


図 5.8: セル内における電解液の濃度変化の最大値と位相差の関係
(電流 : 30.0 A; 電解液の流量 : 1.5/12 , 2.5/12 , 3.5/12 L/min)

5.4 まとめ

本章では，RF 電池の動的モデルを導出し，その妥当性を実験的に検討したうえ，このモデルに基づいて電池の過渡特性を議論した．以下に得られた結果をまとめる．

- 1) まず，RF 電池の動的モデルを導出した．充放電動作における電気回路の制約，電解液の流れによる電解液の濃度変化を表した．これより，電解液の濃度変化は，電池の動特性を決める支配的な原因であることが確認された．
- 2) また，モデルによる数値計算結果と実験による測定結果が良好な一致を示した．
- 3) さらに，RF 電池の周波数応答特性および電池特性の体積比の依存性が明らかとなった．

これらの RF 電池の動的モデルに基づく数値計算結果は，RF 電池の設計および動作の制御に重要な指針を与えている．しかしながら，電解液が管内で流れる際に生じる時間遅れ，セル内とタンク内における電解液の混合する時間を無視している．実用的な設計のためには，これらを含めたモデル式の導出を避けて通ることができない．

第6章 組電池システムにおけるユニット間相互作用

RF 電池のセル内における電解液の濃度を支配する要素には，充放電電流と電解液の流量がある．第5章では，反応速度論に基づき，充放電電流と電解液の流量を考慮した RF 電池の動的モデルを構築した．また，供試 RF 電池システムによる実験結果に基づきモデルの妥当性を検証した．本章では，反応速度論に基づいた RF 電池の動的モデルより組電池システムのモデル式を導出する．そして，導出したモデル式を用いて電池ユニットの出力端子を並列，直列，直並列して運転する場合において，電解液の流量，電池ユニットの体積アンバランスが組電池システムの動特性に与える影響および電池ユニットの設計パラメータへの指標について数値的に検討する．以上より得られた結果は，高電圧，大電流の供給可能な実用電池の設計，制御に有用な示唆を与えるものと期待される．

6.1 組電池システムのモデル式の導出

本章では，図 6.1 に示すような構造を有する RF 組電池システムを考える．すなわち，電解液はポンプにより電解液を貯蔵する同じタンクから各電池ユニットへ別々に送液されるため，各電池ユニットにおける電解液の流量を個別に制御できる．ポンプを停止した場合，正，負極のタンクにおける電解液の体積が等しく，タンク内の 2 価と 5 価，3 価と 4 価のバナジウムイオンの濃度が各々等しいとする．充電深度が 100% の場合，2 価のバナジウムイオンの濃度は最大となる．これを x_{\max} とすると，2 価のバナジウムイオンの濃度により他のバナジウムイオンの濃度を表わすことができるため，本章でもバナジウムイオンの濃度は 2 価のものをを用いる．タンクにおける 2 価のバナジウムイオンの濃度，体積を x_2, μ_2 とし，電池ユニット

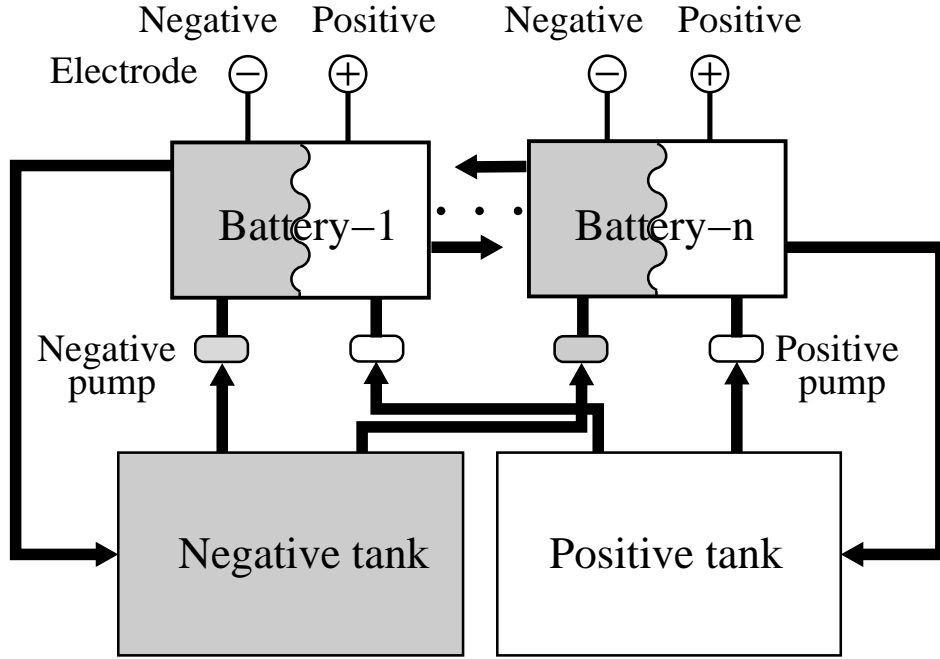


図 6.1: RF 組電池システム

j における 2 価のバナジウムイオンの濃度, 電流, 流量, 体積をそれぞれ x_{1j} , i_{1j} , W_{1j} , μ_{1j} とする. 1 番目の添字 0, 1, 2 は各々初期値, 電池ユニット, タンクで, 2 番目の添字 j は電池ユニットの番号 j を指す. ここで, 電解液がタンクと電池ユニット間の管を流れる際に生じる時間遅れ, タンク内と電池ユニット内での混合時間は無視可能であるとすると, 電池ユニット j における電解液の濃度変化は次式で表される. すなわち, 電解液の濃度が化学反応によって変化する部分 (第 1 項) とタンクから電池スタックへの電解液の供給によって変化する部分 (第 2 項) からなる.

$$\frac{dx_{1j}}{dt} = \mp \frac{i_{1j}}{\mu_{1j}F} + \frac{W_{1j}}{\mu_{1j}}(x_2 - x_{1j}) \quad (6.1)$$

但し, 符号 “ \mp ” において “ $-$ ” は放電時, “ $+$ ” は充電時を表す. F はファラデー定数である. 電池ユニット n 個内とタンク内の反応物全体の数 N とすると次式が得られる.

$$\sum_{j=1}^n \mu_{1j}x_{1j} + \mu_2x_2 = \frac{N}{N_A} \quad (6.2)$$

但し, N_A はアボガドロ数である．また, 反応物全体の数の変化は, 各電池ユニットに流れる電流のみに依存する．その関係は次式となる．

$$\frac{1}{N_A} \frac{dN}{dt} = \mp \frac{i}{F} \quad (6.3)$$

i は各電池ユニットに流れる電流の和となる．以上の関係をまとめると組電池システムの特性を表すことができる．電池ユニット j における 2 価のバナジウムイオンの濃度変化は次式で与えられる．

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x_{1j}}{dt^2} = & \frac{-W_{1j}}{\mu_{1j}\mu_2} \left(\sum_{j=1}^n \mu_{1j} \frac{dx_{1j}}{dt} + \mu_2 \frac{dx_{1j}}{dt} \pm \frac{i}{F} \right) \\ & \mp \frac{1}{\mu_{1j}F} \frac{di_{1j}}{dt} + \frac{1}{W_{1j}} \frac{dW_{1j}}{dt} \left(\frac{dx_{1j}}{dt} \pm \frac{i_{1j}}{\mu_{1j}F} \right) \end{aligned} \quad (6.4)$$

一方, タンク内における 2 価のバナジウムイオンの濃度変化は次式となる．

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{1}{\mu_2} \left(\mp \frac{i}{F} - \sum_{j=1}^n \mu_{1j} \frac{dx_{1j}}{dt} \right) \quad (6.5)$$

以上より, 組電池システムのモデル式 (6.4), (6.5) が導出される． m 個の単位セルが直列された電池ユニット j の電圧において, 無負荷時電圧 E_{1j}^e は Nernst の式より次式で表される⁷⁾．

$$E_{1j}^e = m \left(E_e^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{x_{1j}}{x_{\max} - x_{1j}} \right) \quad (6.6)$$

ここで, E_e^0 は標準平衡電位である．電池の内部抵抗を考慮すると次式が得られる．

$$E_{1j} = m \left(E_e^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{x_{1j}}{x_{\max} - x_{1j}} \mp r_{1j} i_{1j} \right) \quad (6.7)$$

以上より, 組電池システムのモデル式が導出できた．次節では, 図 6.1 に示す電池ユニットの出力端子を並列, 直列, 直並列接続した場合について, 導出したモデル式を用いて, 各電池ユニットの動的挙動を調べると共に, 電池ユニット間相互作用を数値的に検討する．

6.2 並列運転時の数値計算結果および考察

反応速度論に基づいて導出した RF 電池の動的モデルを用いて, 充放電時の電池ユニット間の相互作用について検討する．数値計算結果は, これまで明らかで

なかった組電池システムにおける電池ユニット間の相互作用による電池内部状態の変化の把握を可能にしている．これらの結果は，RF 電池の設計および制御に関して重要な示唆を与えるものと期待される．

6.2.1 定常時におけるユニット間の相互作用

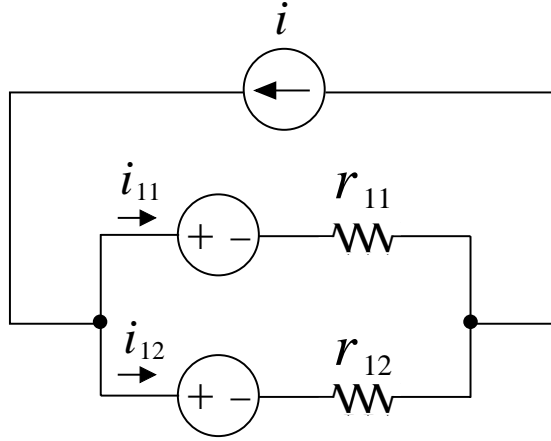


図 6.2: 並列充電回路

本節では，一定電流，一定流量における電池ユニット間の相互作用に関して検討する．図 6.2 に示すような出力端子を並列に接続し，電流 i で充電する場合に関して検討する．各電池ユニットに流れる電流は式 (6.7) と回路方程式より次式で表せる．

$$i_{11} = \frac{1}{r_{11} + r_{12}} \left\{ r_{12}i + \frac{2RT}{F} \left(\ln \frac{x_{12}}{x_{\max} - x_{12}} - \ln \frac{x_{11}}{x_{\max} - x_{11}} \right) \right\} \quad (6.8)$$

$$i_{12} = \frac{1}{r_{11} + r_{12}} \left\{ r_{11}i + \frac{2RT}{F} \left(\ln \frac{x_{11}}{x_{\max} - x_{11}} - \ln \frac{x_{12}}{x_{\max} - x_{12}} \right) \right\} \quad (6.9)$$

一定電流 $i = I$ で充電する場合，電池ユニット 1, 2 の電流の時間変化は次式となる．

$$\begin{aligned} \frac{di_{11}}{dt} = & \frac{1}{r_{11} + r_{12}} \frac{2RT}{F} \left\{ \frac{dx_{12}}{dt} \ln \frac{x_{\max}}{x_{12}(x_{\max} - x_{12})} \right\} \\ & - \frac{1}{r_{11} + r_{12}} \frac{2RT}{F} \left\{ \frac{dx_{11}}{dt} \ln \frac{x_{\max}}{x_{11}(x_{\max} - x_{11})} \right\} \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$\frac{di_{12}}{dt} = -\frac{di_{11}}{dt} \quad (6.11)$$

モデル式 (6.4) , (6.5) を用いて数値計算を行い , 電池ユニット 1 , 2 間の相互作用に関して検討する . 電池ユニット 2 の電解液の流量を 0.3 L/min 一定とし , 一定電流 60 A で充電する . また , 電池ユニット 1 の電解液の流量をパラメータとして 0.05 , 0.1 , ... , 0.3 L/min と変化させた場合の両電池ユニットの濃度差を求める . 数値計算に用いた各パラメータ値を表 6.1 に示す . この設定条件における電池ユニット 1 , 2 の濃度差を図 6.3 に示す . 両電池ユニットの電解液の流量の差が 0 の場合 , 電池の濃度差は 0 となり , 電解液の流量の差が 0.25 L/min の場合 , 濃度差は最も大きくなる . 式 (6.7) より , 電解液の濃度に差があると両電池ユニットの電圧の差が生じ , 各電池ユニットの電流に影響を及ぼす . 図 6.4 に電池ユニット 1 , 2 の電流を示す . 両電池ユニットの電解液の流量の差が 0 の場合 , 電流の差は 0 で , 各電池ユニットの電流は 30 A となる . 両電池ユニットの流量の差が 0.2 L/min の場合 , 電池ユニット 2 の充電終了時の電流は初期値より 15 A も大きくなり , 45 A に達する . 従って , 電解液の流量が均一でないと電池内部では濃度の差が生じ , 電流が定格を大きく上まわることが分かる . これは , このような電池ユニット間の流量差が電極に損傷を与える可能性があることを示している .

表 6.1: 数値計算に用いる各パラメータ

i	60.0 A
r_{11} , r_{12}	2.45 m Ω
x_{11} , x_{12} , x_2	1.0 mol/L
W_{11}	0.05 , 0.1, ... , 0.3 L/min
W_{12}	0.3 L/min
μ_{11} , μ_{12}	0.1 L
μ_2	1.8 L

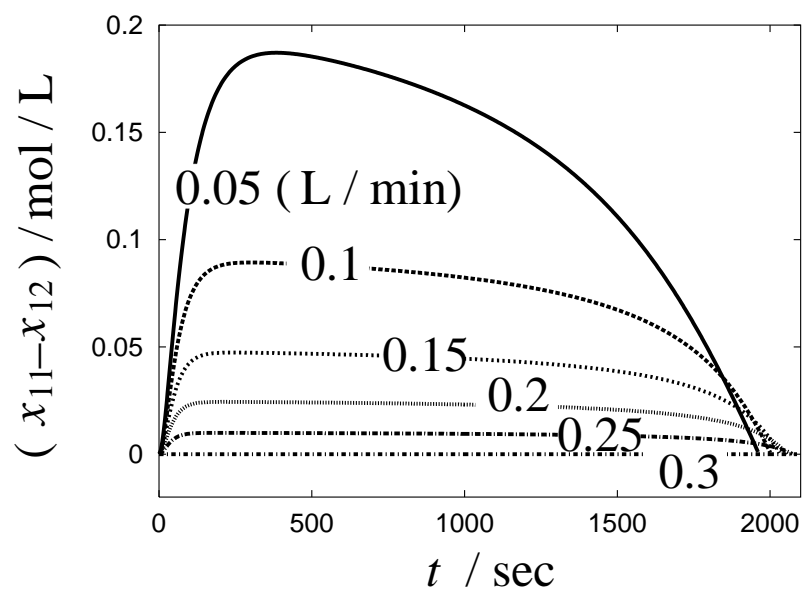


図 6.3: 電池ユニット 1, 2 の電解液の濃度差の時間変化
(電池ユニット 1 の電解液の流量 : 0.05, 0.1, ..., 0.3 L/min)

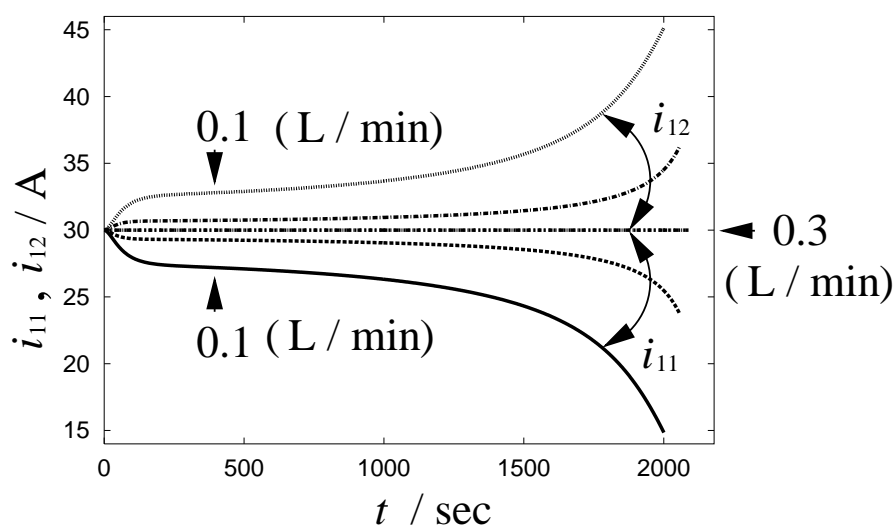


図 6.4: 電池ユニット 1, 2 の電流
(電池ユニット 1 の電解液の流量 : 0.1, 0.2, 0.3 L/min)

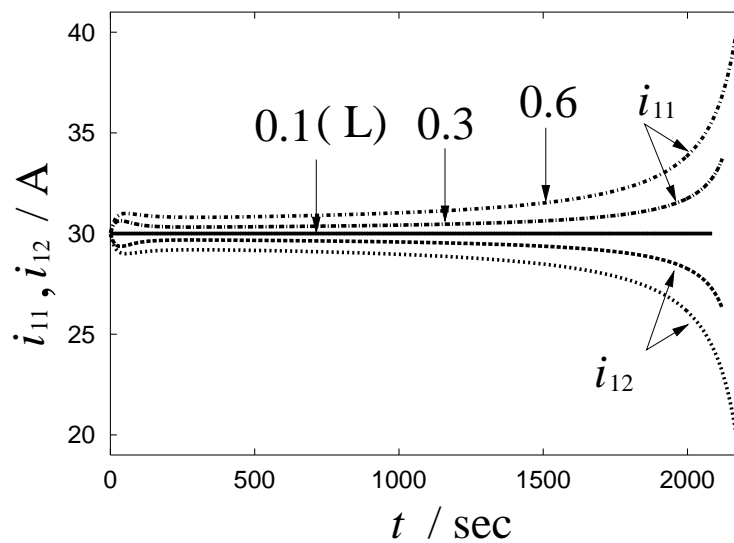


図 6.5: 電池ユニット 1, 2 の電流
(電池ユニット 1 の体積 : 0.1, 0.3, 0.6 L)

次は，電池ユニット 1 の体積をパラメータとして 0.1, 0.3, 0.6 L と変化させ，電池ユニット 1, 2 の電流変化を求める．但し，電池ユニットとタンクの体積の和が 2.0 L を保つようにタンクの体積も変化させる．図 6.5 に，電池ユニット 1, 2 の電流の時間変化を示す．電池ユニットの大きさが異なっていると，一定電流で充電するにも関わらず，電池ユニット内の電流が変化することが分かる．従って，並列運転時には，電池ユニットの体積は同一に設計することが適切であることが，電流容量の点で示されている．

以上のように，両電池ユニットの流量，または体積が異なると，充電の進展に伴い片方の電池ユニットにおける電流が急激に増加することが分かる．このような状態は，明らかに電池を損傷する恐れがあるため，これらの適切な設計と制御が必要であることが数値計算より明らかになった．

6.2.2 電解液の流量に揺らぎがある場合のユニット間相互作用

本節では，電池ユニット1の電解液の流量に正弦波の揺らぎを与えた場合について，電池ユニット間の相互作用を検討する．電池ユニット1における電解液の流量は次式で与えられる．

$$W_{11} = W_{01}(1 + \gamma \sin \omega t) \quad (6.12)$$

但し， W_{01} ， γ ， ω は，それぞれ電池ユニット1の初期流量，揺らぎの大きさ，角周波数である．この場合の電池ユニット1におけるモデル式は，次式で与えられる．

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x_{11}}{dt^2} = & \frac{-W_{01}(1 + \gamma \sin \omega t)}{\mu_{11}\mu_2} \left\{ (\mu_{11} + \mu_2) \frac{dx_{11}}{dt} + \mu_{12} \frac{dx_{12}}{dt} \pm \frac{i}{F} \right\} \\ & \mp \frac{1}{\mu_{11}F} \frac{di_{11}}{dt} + \frac{\gamma \omega \cos \omega t}{1 + \gamma \sin \omega t} \left(\frac{dx_{11}}{dt} \pm \frac{i_{11}}{\mu_{11}F} \right) . \end{aligned} \quad (6.13)$$

電池ユニット2およびタンク内の電解液の濃度は式(6.4)，(6.5)で与える．電池ユニット2の流量を一定の0.27 L/minとし，一定電流60.0 Aで充電する．電池ユニット1における流量の初期値を $W_{01}=0.27$ L/min，周波数 $f = 0.0055$ Hz， $\gamma=0.1$ と設定する．流量以外のパラメータの値は表6.1に示す値を用いて数値計算を行った．図6.6に，電池ユニット1の電解液の流量を周期的に揺らした場合の電池ユニット1，2の電流を示す．電池ユニット1，2の電流は電解液の流量の変動と同じ周波数で両電池ユニットの電流の平均となる30 Aにおいて対称に振動する．これによって両電池ユニットの電圧はお互いに釣り合う．図6.7に，電池ユニット1の電解液の流量，タンク内と電池ユニット1，2内の電解液の濃度変化を示す．各電池ユニット内とタンク内の電解液の濃度変化はお互いに位相がずれているが，充電電流とバランスが取れるように動作している．これはタンク内と電池ユニット内の濃度変化が全体として電流に支配されていることを示している．

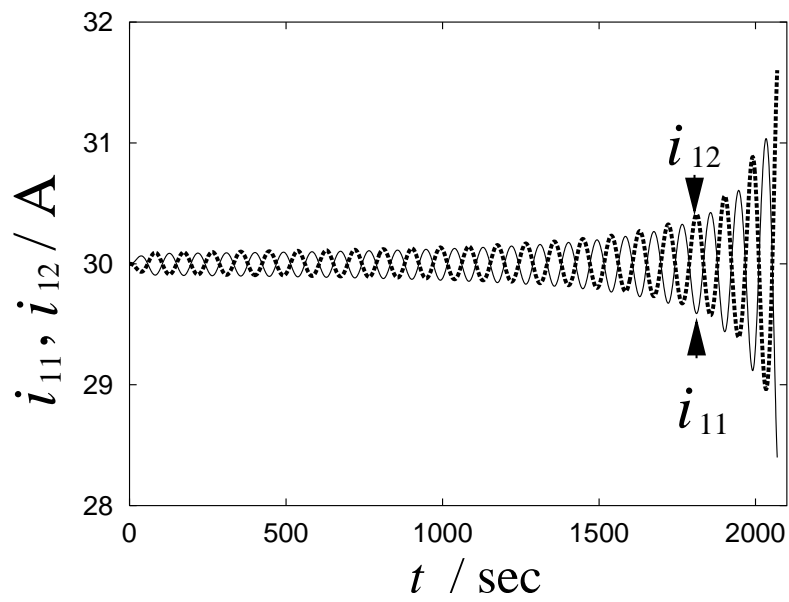


図 6.6: 電池ユニット 1, 2 の電流

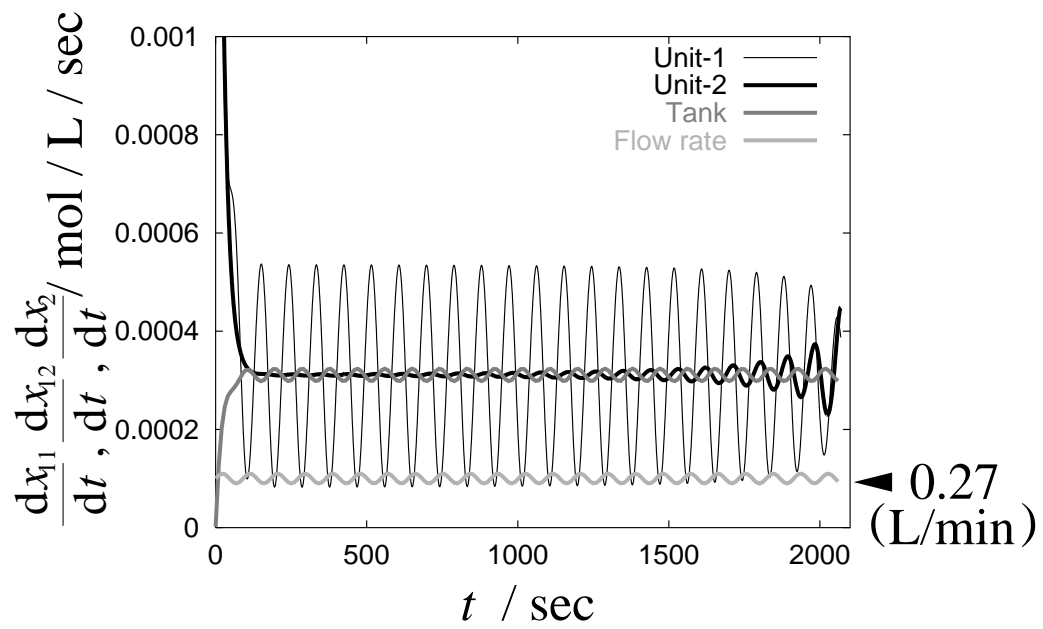


図 6.7: 電池ユニット 1, 2, タンク内における電解液の濃度変化と電解液の流量

6.3 組電池システムの出力電圧特性と考察

本節では，組電池システムの出力端子を直列接続した電池ユニット間の相互作用による出力電圧特性に関して電解液の流量と電池ユニットの体積をパラメータとして検討する．但し，各電池ユニット内の単位セル数は同じとするため，電池ユニットの出力電圧は単位セルの電圧に換算したものを指す．以下，電池ユニット3個の出力端子を直列に接続した組電池システムにおいて，各電池ユニットにおける放電開始時の電解液の濃度の初期値，電解液の流量，体積などが異なる場合について出力電圧に基づいて検討する．

図6.8に示す回路で，スイッチ K を投入 (ON) した場合，回路方程式は次式となる．電池に流れる電流 i は次式で与えられる．

$$i = i_C + i_r = C \frac{dv_C}{dt} + \frac{v_C}{r} \quad (6.14)$$

ここで， i_C ， i_r はそれぞれ C と r に流れる電流である． v_C は， C の両端の電圧である．電流変化は次式となる．

$$\frac{di}{dt} = C \frac{d^2v_C}{dt^2} + \frac{1}{r} \frac{dv_C}{dt} \quad (6.15)$$

電圧の関係より次式が得られる．

$$\sum_{j=1}^3 (E_{1j}^e - r_{1j}i) = L \frac{di}{dt} + r_2i + v_C \quad (6.16)$$

式 (6.14)，(6.15)，(6.16) をまとめると次式を得る．

$$\begin{aligned} LC \frac{d^2v_C}{dt^2} + \left\{ \frac{L}{r} + C(r_2 + \sum_{j=1}^3 r_{1j}) \right\} \frac{dv_C}{dt} \\ + \frac{1}{r} \left(r + r_2 + \sum_{j=1}^3 r_{1j} \right) v_C - \sum_{j=1}^3 E_{1j}^e = 0 \end{aligned} \quad (6.17)$$

但し，以後の計算では回路パラメータを表6.2に示すように設定する．ここで，単位セルの内部抵抗 r_{1j} は，実験により求めた値である．他の設定値は電池容量に基づく負荷として妥当な値に設定している．他の値に設定した際に，共振が生じない範囲では時定数の差は生じるが現象に大きな違いはなく，得られた結果は一般性を失わないものと考えられる．

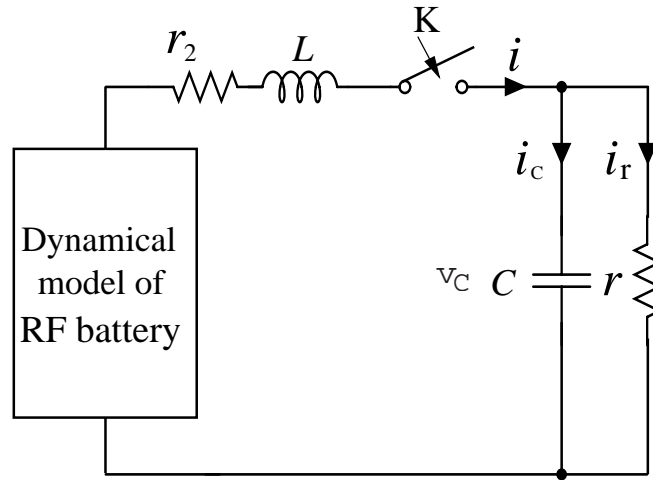


図 6.8: 組電池システムの放電回路

表 6.2: 回路パラメータの設定値

r_{1j}	2.8 m Ω
r_2	12.8 m Ω
r	150 m Ω
C	1.0 F
L	0.1 H

まず、各電池ユニット 1, 2, 3 における電解液の温度が 35℃、初期濃度が 0.65, 0.85, 1.05 mol/L、タンクにおける電解液の初期濃度が 0.85 mol/L、タンクの体積は 2.7 L、電池ユニットの体積は各々 0.1 L の場合について電池ユニットの平均電圧を検討する。図 6.9 に、電解液の流量が電池ユニット 3 個ともに 3.5/12 L/min の場合 (表 6.3 の条件 1) における平均電圧、そして、各電池ユニットの電解液の流量がそれぞれ 3.0/12, 2.0/12, 1.0/12 L/min で、電解液の流量の平均が 2.0/12 L/min である場合 (表 6.3 の条件 2) における平均電圧を示す。本論文では、単位セル当たりの電解液の平均流量はポンプの流量に 12 を割ったものであるが、これは単位セル当たりの電解液の流量を用いたためである。なお、ポンプを駆動することによ

るエネルギーの損失は、電解液の平均流量とほぼ比例する．このため、平均流量を用いて出力電圧を評価することで、ポンプによるエネルギー損失が分かる．従って、数値計算では平均流量を用いている．ここで、式(6.7)より、同じ電流であるならば、電池ユニット内の電解液の濃度 x_{1j} が大きいほうが、電圧が高いということが分かる．図 6.9 で、60 秒より小さい範囲では、電池ユニット内の電解液の初期濃度がその電池ユニットの濃度に大きい影響を与えている．時間が経つと、最初に電池ユニット内にあった電解液がポンプによるタンクからの電解液の供給によって電解液の流量が電解液の濃度を支配するようになる．60 秒より大きい範囲では、電解液の流量が電池ユニット内における電解液の濃度に大きな影響を与えている．このため、60 秒付近を境界に平均電圧の大きさが入れ代わる．同図より、前述の初期濃度において 60 秒付近 T を境界に T より小さい範囲においては、電解液の平均流量が小さい $2.0/12 \text{ L/min}$ ほうが大きい出力電圧となり、 T より大きい範囲では逆になることが分かる．

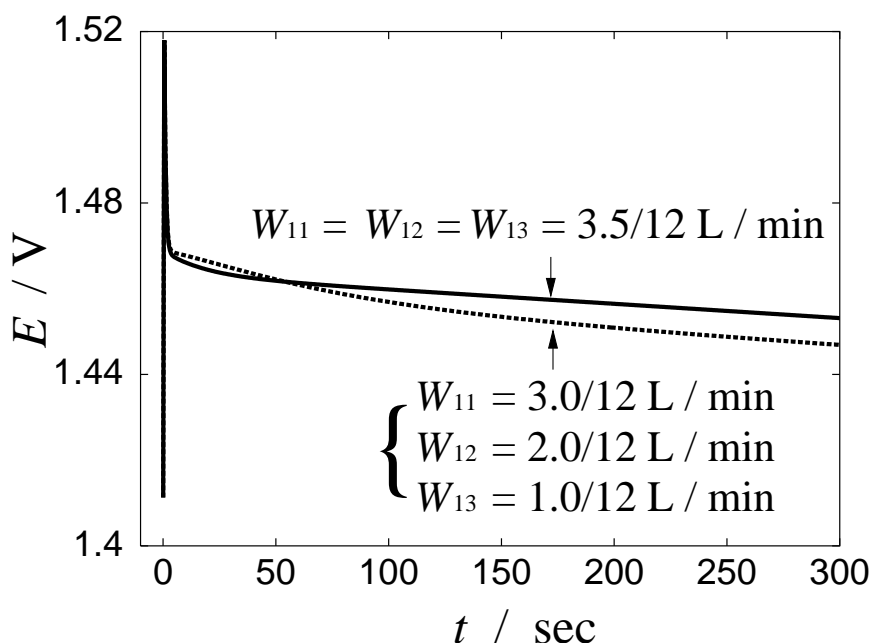


図 6.9: 流量パラメータ時の平均電圧

表 6.3: 流量パラメータ (図 6.9)

条件	電解液の流量 W_{lj}
1	$W_{11} = W_{12} = W_{13} = 3.5/12 \text{ L/min}$
2	$W_{11}=3.0/12, W_{12}=2.0/12, W_{13}=1.0/12 \text{ L/min}$

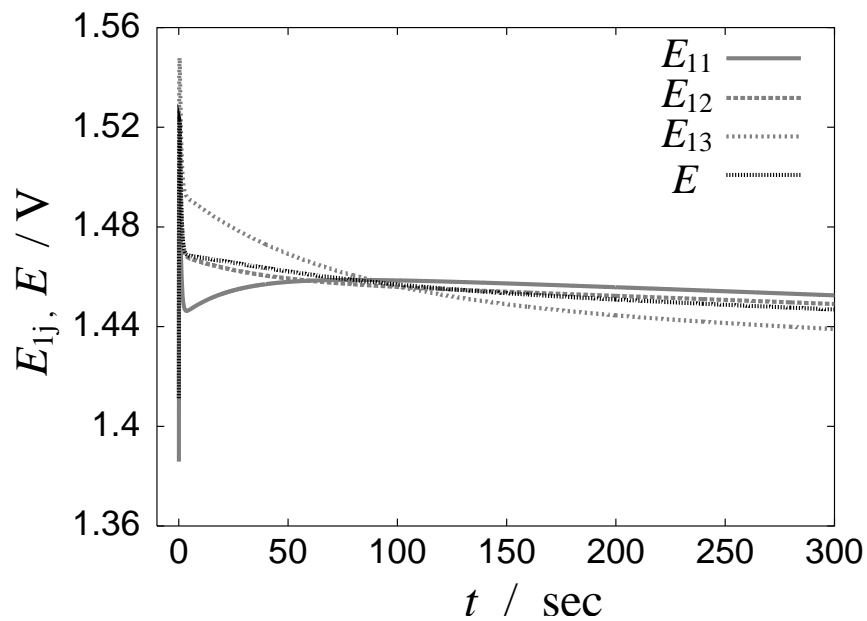


図 6.10: 各電池ユニットの電圧およびその平均値

ここで、図 6.10 に、各電池ユニットの電圧の時間変化に関する数値計算結果を示す。図 6.10 より、放電開始時においてより高い電圧を取り出すためには、電解液の濃度が小さい電池ユニットに対して電解液の流量を大きくし、電解液の濃度が大きい電池ユニットに対しては電解液の流量を小さくする必要がある。このように電解液の流量を制御すると、過渡時において電解液の平均流量が低い運転手法でも、高い出力電圧が得られる。単純に電解液の流量が高いことが必ずしも高い電圧を得るのに適しているとは限らないことが分かる。

図 6.11 に、電池ユニットの体積がパラメータ時の平均電圧を示す。各電池ユニットとタンクの電解液の初期濃度を 0.85 mol/L 、電解液の温度を 35°C とする。各電

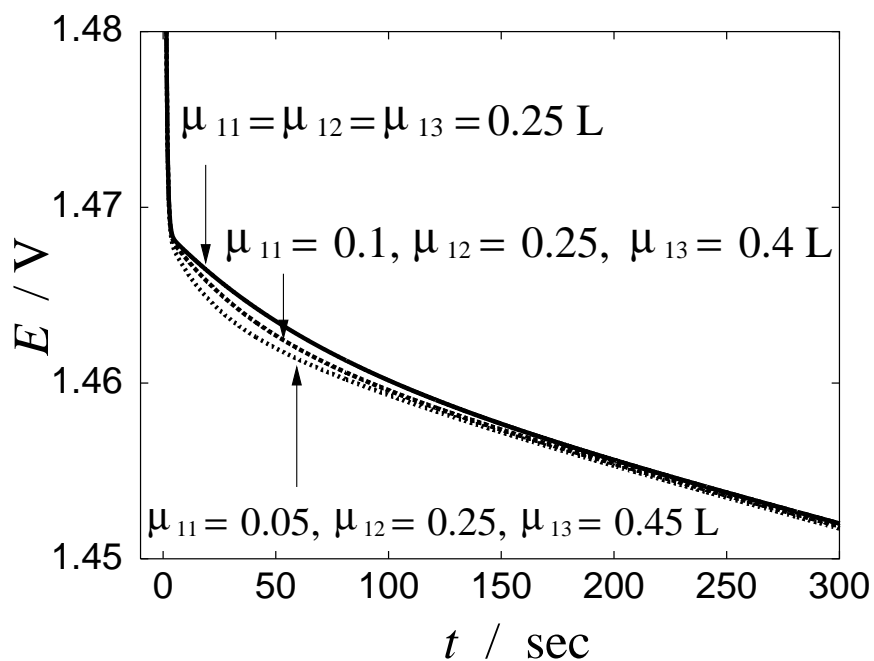


図 6.11: 体積パラメータ時の平均電圧

表 6.4: 体積パラメータ (図 6.11)

条件	電池ユニットの体積 μ_{1j}
1	$\mu_{11} = \mu_{12} = \mu_{13} = 0.25 \text{ L}$
2	$\mu_{11}=0.1, \mu_{12}=0.25, \mu_{13}=0.4 \text{ L}$
3	$\mu_{11}=0.05, \mu_{12}=0.25, \mu_{13} = 0.45 \text{ L}$

池ユニットの電解液の流量は $2.0/12 \text{ L/min}$ ，電解液を貯蔵するタンクの体積は一定の 2.25 L と設定している．表 6.4 の各条件において，電池ユニットの体積の平均が 3 個とも 0.25 L である．同図より，電池ユニットの体積がアンバランスであるほど，組電池システムの電圧が低下することが分かる．従って，電池ユニットの設計においてユニットの体積を均一化することが重要となる．

本節では，電解液の流量，電池ユニットの体積をパラメータとした場合のユニット間相互作用による各電池ユニットの電圧に関して検討を行なった．これらの検討より，過渡時における組電池システムの実出力電圧を高めるためには，電解液の流量制御が必要であり，その指針の一端が明らかとなった．すなわち，より小さな電解液の流量で所望の電圧を得，過負荷時には電圧が早く立ち上がり，充分充放電できる電池特性を得るための指針が得られたと言える．

6.4 充電深度に関する数値的検討

本節では，組電池システムの実出力端子の接続方式が図 6.12 に示すように直列と並列が混在した場合について，組電池システムの充電深度に関して検討する．すなわち，6.3 節で述べた直列接続された電池ユニット 3 個を 2 組並列に接続する方式を取る．電解液の流量，電池ユニットの体積をパラメータとし，ある電圧値まで充電した場合に対応する組電池システムの充電深度 (SOC) に関して検討する．

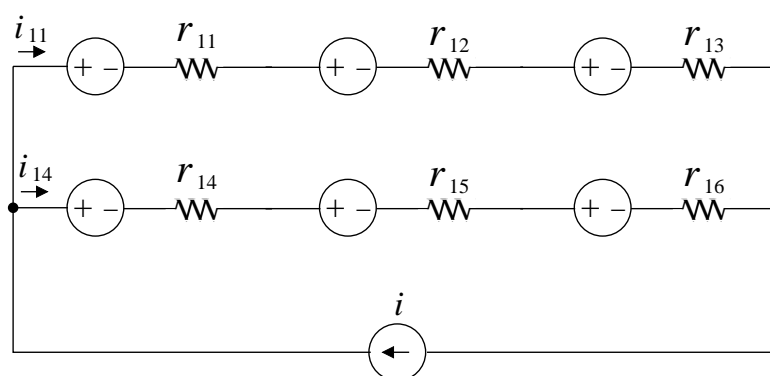


図 6.12: 直並列充電回路

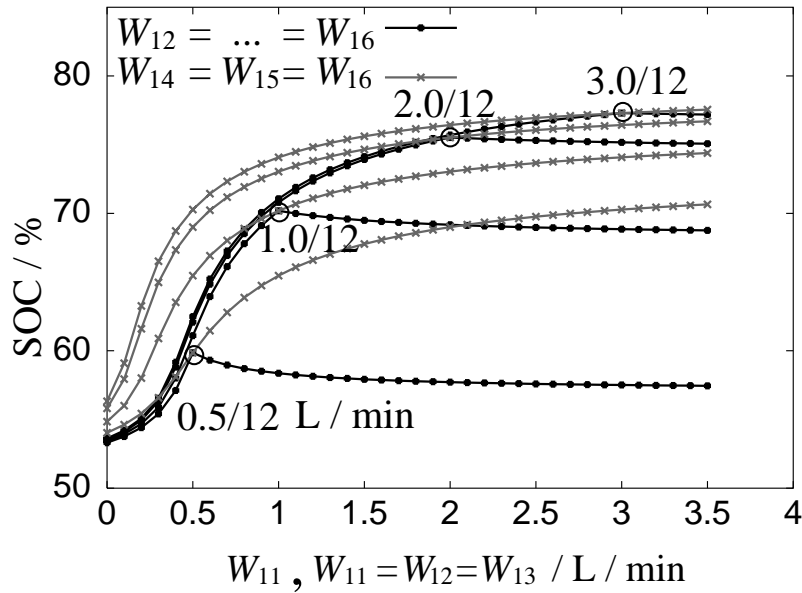


図 6.13: 充電深度の流量依存性 (電池ユニット体積 : 0.1 L)

2組計6個の電池ユニットの中で, 1個の電圧が1.55 Vを超えた場合に充電を終了する. 図 6.12 の電流源の電流は60 A と設定する. また, 電解液の温度は35℃, タンクと各電池ユニットにおける電解液の初期濃度は0.85 mol/L, タンクの体積は5.4 L, 各電池ユニットの体積は各々0.1 L と設定し, 数値計算を行う. 図 6.13 に, 電解液の流量をパラメータとした場合の充電深度を示す. 同図の“●”は, 電池ユニット5個の電解液の流量を0.5/12, 1.0/12, 2.0/12, 3.0/12 L/min とし, 残り1個の電解液の流量を0~3.5/12 L/min の間で変化させた場合の充電深度である. 全ての電池ユニットの電解液の流量が等しい時, 充電深度がピークに到達する. ピーク値を境に, 電池ユニット1個の電解液の流量が5個の電解液の流量より小さくなった場合, 充電深度は急激に減少するのに対して, 1個の電解液の流量が5個の電解液の流量より大きい場合には, 充電深度が全部統一された場合より小さいが, 滑らかに減少することが分かる. また, 図 6.13 の“x”は, 同じ組の直列された電池ユニットの電解液の流量を等しくして2組の電解液の流量が異なる場合の充電深度である. この場合, 電解液の流量が大きいほど充電深度が高く, ピーク値は持たない.

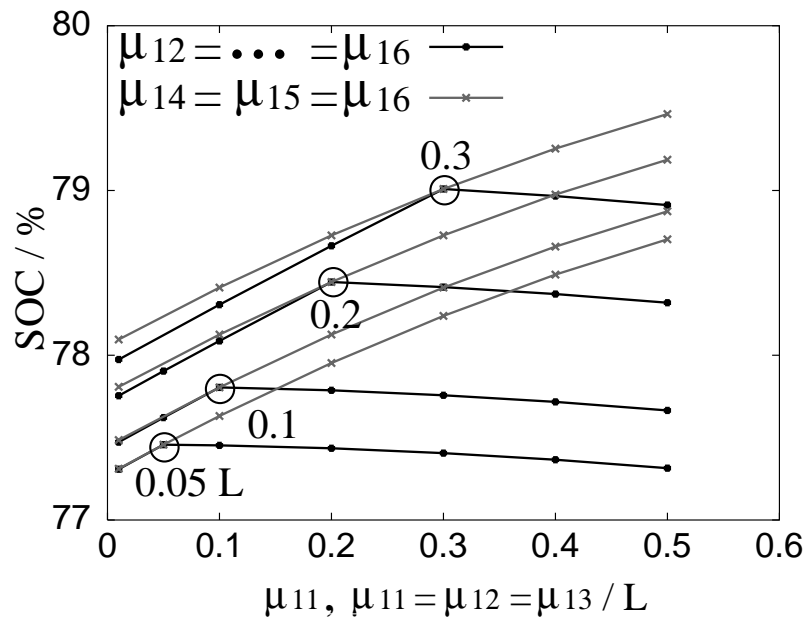


図 6.14: 充電深度の体積依存性 (電解液の流量 : 3.5/12 L/min)

図 6.14 に充電電圧の最大値を 1.55 V と設定し，電流源の充電電流は 60 A とし，電解液の温度は 35℃，電解液の流量は 3.5/12 L/min，タンクと各電池ユニットにおける電解液の初期濃度は 0.85 mol/L，タンクの体積は，タンクと各電池ユニットの体積の和が 6.0 L となるように設定する．電池ユニットの体積をパラメータとした場合のユニット間相互作用による充電深度に関して検討する．6 個の電池ユニット中で一つのユニットの体積を変化させると，充電深度はピーク値を持つ．また，直列された 2 組の電池ユニットを同じ組の電池ユニット 3 個の体積を等しくすると，アンバランスに関係なく一方の組の体積が大きくなることに伴って，充電深度は大きくなることが分かる．同図より，電池ユニットの体積がアンバランスの時，充電深度が減少することが分かる．アンバランスの度合いが高いほど，充電深度が減る割合が大きい．充電深度の変化範囲は 77 % ~ 79.5 % の範囲であった．

本節のような組電池システムにおいて，電池ユニットの体積，電解液の流量はできる限り同じになるように設計，運転する必要があることが分かる．

6.5 まとめ

RF 電池の組電池システムのモデル式を導出し，電解液の流量，電池ユニットの体積をパラメータとして，直列運転時の電池ユニット間相互作用による出力端子電圧への影響に関して検討した．また，直並列運転時の充電深度に関する検討より，組電池システムの充電深度を高めるためには，電解液の流量，電池ユニットの体積をできるかぎり均一にする必要があることを明らかにした．ユニットの体積および流量の均一化が電池の充電深度を上げるためには最も重要であることを示した．また，過渡時において，高い出力電圧を得るためには電池ユニット内の電解液の初期濃度によって流量を制御する必要があることも明らかにした．これらの検討結果は，組電池システムの設計，出力制御の方法に関して重要な指針を与えている．

第7章 電池における振動現象

本章では，第5章の化学反応論に基づいて導出した RF 電池のモデル式を用いて数値計算を行い，セル内における電解液の濃度の振動現象に関して検討する^{24, 27)}．モデル式に基づく検討は，RF 電池の設計・運転に新たな指針を与えることにつながることから，システム設計において避けることができない．以下，検討結果についてまとめる．

7.1 レドックスフロー電池のモデル式

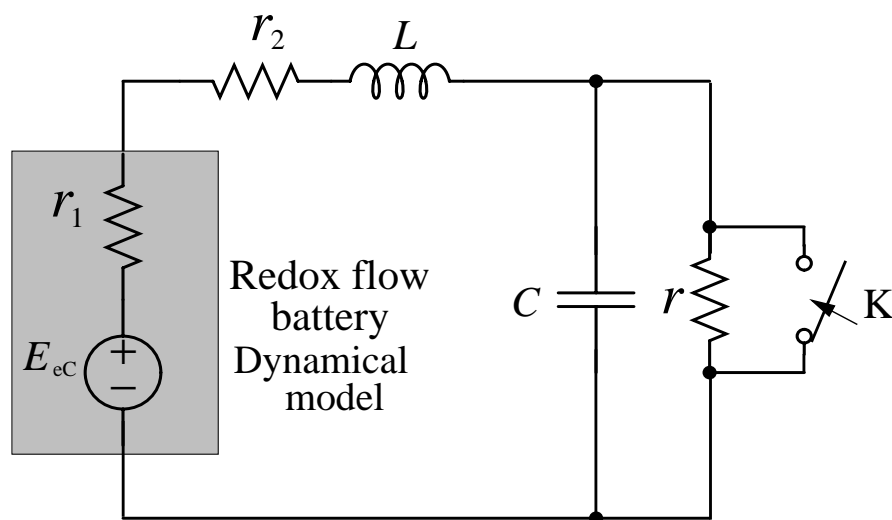


図 7.1: RF 電池の放電回路 (図 5.5 を再掲)

RF 電池に対して図 7.1 に示す回路を用いて放電する．放電時，RF 電池のモデル式は次式で与えられる．ここで， x_1 ， x_2 はそれぞれセル内，タンク内における

電解液の濃度, x_3 は電流を表し, μ_1, μ_2 はセル, タンクの体積, W_0 は電解液の流量, t は時間, F はファラデー定数である.

$$\frac{d^2x_1}{dt^2} + W_0 \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) \frac{dx_1}{dt} + \frac{1}{\mu_1 F} \frac{dx_3}{dt} + \frac{W_0}{\mu_1 \mu_2} \frac{x_3}{F} = 0 \quad (7.1)$$

$$\frac{dx_2}{dt} + \frac{1}{\mu_2} \left\{ \mu_1 \frac{dx_1}{dt} + \frac{x_3}{F} \right\} = 0 \quad (7.2)$$

図 7.1 に示す放電回路で, スイッチ K を投入した場合, 次式の回路方程式が得られる. r_1, r_2, r は抵抗, L はインダクタンス, x_4 は RF 電池の無負荷時電圧である.

$$\frac{dx_3}{dt} - \frac{1}{L} \{x_4 - (r_1 + r_2)x_3\} = 0. \quad (7.3)$$

x_4 とセル内における電解液の濃度の関係は Nernst の関係より次式で与えられる. E_e^0 は標準起電力, R は気体定数, T は絶対温度, μ_3 は電解液の濃度の最大値である.

$$x_4 = E_e^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{x_1}{\mu_3 - x_1} \quad (7.4)$$

これらの方程式に基づいて次節において, セル内における電解液の濃度変化がゼロとなる場合に関して検討を行う. また, 式 (7.1) ~ (7.4) を用いて数値計算を行う.

7.2 セル内における電解液の濃度変化

セル内における電解液の濃度変化がゼロとなる場合, 式 (7.1) において $\frac{dx_1}{dt} = 0$ となり, 次式が得られる.

$$\frac{1}{\mu_1 F} \frac{dx_3}{dt} + \frac{W_0}{\mu_1 \mu_2} \frac{x_3}{F} = 0 \quad (7.5)$$

上式より, 次式が求められる.

$$x_3 = x_{30} e^{-\frac{W_0}{\mu_2} t}, \quad (7.6)$$

すなわち, セル内における電解液の濃度変化がゼロとなることが存在する場合においては, 電流は式 (7.6) を用いて表わせる. 但し, x_{30} は電流の初期値である.

ここで, 放電時セル内における電解液の濃度変化にゼロの点が存在する場合に関して, 電解液の濃度変化がゼロの場合, ゼロより小さい場合, ゼロより大きい場合に分けて検討する.

$\frac{dx_1}{dt} = 0$ が成立する場合

電解液の濃度変化がゼロの点を通り、振動する場合において、 $\frac{dx_1}{dt} = 0$ の場合、

$$\frac{W_0}{\mu_1}(x_2 - x_1) = \frac{x_3}{\mu_1 F} \quad (7.7)$$

が成立する。但し、 $\frac{dx_1}{dt} = 0$ としている。この点においては、タンクからセルへの電解液の供給が電流の影響による電解液の濃度変化に等しい。

$\frac{dx_1}{dt} < 0$ が成立する場合

電解液の濃度変化がゼロより小さい場合、

$$\frac{W_0}{\mu_1}(x_2 - x_1) < \frac{x_3}{\mu_1 F} \quad (7.8)$$

となる。これは、この物理的な意味は、タンクからセルへの電解液の供給による電解液の濃度変化が電流による変化より小さい場合に相当する。

$\frac{dx_1}{dt} > 0$ が成立する場合

上記と同様に、 $\frac{dx_1}{dt} > 0$ が成立する場合、

$$\frac{W_0}{\mu_1}(x_2 - x_1) > \frac{x_3}{\mu_1 F} \quad (7.9)$$

が成立する。これは、タンクからセルへの電解液の供給による電解液の濃度変化が電流による変化より大きい場合に相当する。

以上より、電解液の濃度変化を用いて検討した。

7.3 数値計算結果および考察

本節では、放電時のセル内における電解液の濃度の振動に関して考察する。このため、 $r_1 = 2.80 \text{ m}\Omega$ 、 $r_2 = 12.8 \text{ m}\Omega$ 、 $r = 50 \text{ m}\Omega$ 、 $C = 1.0 \text{ F}$ 、 $L = 0.1 \text{ H}$ 、

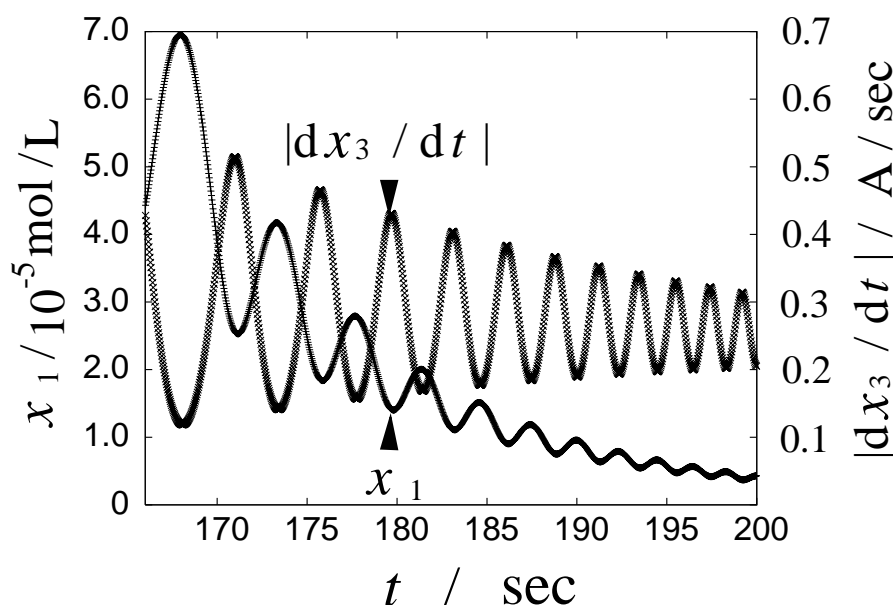


図 7.2: セル内における電解液の濃度と電流変化

(各初期値: $x_{10} = 0.2 \text{ mol/L}$, $x_{20} = 0.238 \text{ mol/L}$, $x_{30} = 19.7 \text{ A}$)

$W_0 = 3.5/12 \text{ L/min}$ と設定し、数値計算を行った。図 7.2 に、セル内における電解液の濃度と電流変化の絶対値を示す。但し、初期値は各々セル内における電解液の濃度を $x_{10} = 0.2 \text{ mol/L}$ 、タンク内における電解液の濃度を $x_{20} = 0.238 \text{ mol/L}$ 、電流を $x_{30} = 19.7 \text{ A}$ と設定している。

図 7.2 より、放電の発展に伴いセル内における電解液の濃度 x_1 が振動しながら減少していることが分かる。この振動現象は、放電電流の流れによるセル内における電解液の濃度の減少、タンクからセルへの電解液の供給によるセル内の電解液の濃度の増加のバランスに起因する。すなわち、放電電流によるセル内における電解液の濃度の減少に対してタンクからの電解液の供給が間に合わなくなると、 x_1 は降下する。この過程において電流変化が大きくなる。これと逆の場合、 x_1 は増加し、電流変化は小さくなる。この二つの過程により、セル内における電解液の濃度の振動現象が起きるものと考えられる。また、図 7.2 より、放電に伴って、電解液の濃度の振動周波数が高くなることが分かる。これは、セル内とタンク内における電解液の濃度の差が小さくなると、セル内における電解液の濃度の変化に要する時間が短くなるためであると考えられる。

以上，RF 電池の化学反応論モデルを用いた数値計算により，放電時，セル内における電解液の濃度の振動現象と振動周波数に関する検討を行った．

7.4 まとめ

本章では，化学反応論に基づいた RF 電池のモデルを用いて，電解液の濃度の振動現象に関して検討した．主に，振動現象の起因および振動周波数が増加する原因に関して検討を行った．これは電池の操作パラメータの決定および特性の把握に重要な情報を与えている．

しかしながら，外部負荷の状態変化と電池の動特性の連成に関しては，本研究の領域を越えると考えられ，これ以上の検討は行わない．RF 電池の動作を決める外部回路による拘束が，回路の動的変化を伴う場合に関しては，実際の利用において十分な検討が必要である．このことは，他に二次電池，キャパシタの利用においても避けられない問題であり，今後の研究が必要である．

第8章 結論

本研究では，RF 電池の過渡運転時の動作特性を表わす動的モデルを確立するために，実用化された RF 電池のマイクロ実験装置を用いた充電，放電切換え時の電池の出力特性に関する実験を行い，その結果に基づいて検討を試みた．本研究においては，従来の検討とは異なり，物理現象，反応速度論に加え，電気回路による外的制約を考慮した RF 電池モデルの提案を行い，電池出力の動特性を表わすことができることを示した．これらの検討により，電池の利用における出力特性とその限界が明らかとなり，電池の設計と運転に新たな指針を与えることを可能とした．以下に，本論文で得られた知見および今後の課題をまとめ，本研究の結論とする．

まず第4章においては，供試 RF 電池システムを用いて，充放電電流の広い範囲における出力電圧の実験結果に基づいてその応答特性を表わす実験式を導出し，実験式の電気化学的，物理的意味を検討した．モニタセル電圧に関しては，電気化学的な観点から考察し，電解液のタンク内における活物質の濃度変化を化学的平衡状態と仮定して，Nernst の式を用いた評価値を得た．この値を実験結果と比較し，RF 電池の動作を支配する動的平衡状態を化学的平衡状態と仮定することが定量的に問題がないことを示した．そして，モニタセル電圧と主セル電圧の差に関しては，近似式を求め，実験値と比較検討し，これより充放電切換え時の電池の動作モードが変化した直後の過渡状態においてはその特性の支配要因を速い時定数の変化から考慮し検討する．そこで，過渡時の電池の電氣的応答特性に注目し，動的平衡状態に対する近似値と実験値の差に関して，実験結果に基づき検討を行い，充放電セル内の過渡状態に関する時定数を実験的に求め，過渡状態を支配する主因は充放電切換え時の平均濃度 (分布) の変化によるものであることを明らかにし，充放電切換え時の過渡状態を表現可能な実験式を得た．充放電セル内の化学反応に関しては実験的に把握することには限界があり，これらを検討するため

に，セル内の電解液の濃度を考慮した適切なモデルにより数値計算を行う必要があることを示した．

次に第5章では，第4章で得た実験式に対する考察に基づき，RF電池の充放電セル内における電解液の濃度変化に注目し，化学反応論に基づく電池の内部状態を示す電解液の濃度に関する動作モデル式を導出した．モデル式で用いる電池特性を決定するパラメータには，先に実験で求めた値を用い，それよりモデル式の動作条件を与える形とした．モデル式を用いた数値計算を行ない，実験結果と比較することによりモデル式の妥当性を確認することができた．さらに，このモデル式を用いてRF電池の過負荷運転特性および実験では困難な低周波数応答特性に関して検討を加えた．この検討より，前述の実験におけるRF電池の過渡特性で得られた時定数とモデルより得られた濃度変化の減衰項における時定数が同程度であることを明らかにした．このように，モデル式の妥当性が実験結果に基づいて確認できたことにより，電池の設計と出力制御に必要な検討が可能となった．

そして第6章では，第5章で得たRF電池のモデル式を用いて，RF電池の組電池システムにおける電解液の濃度のモデル式を導出し，電解液の流量，電池ユニットの体積をパラメータとして，直列，並列運転時の電池ユニット間相互作用による出力端子電圧への影響を検討した．また，直並列運転時の充電深度に関する検討より，組電池システムの充電深度を高めるためには，電解液の流量，電池ユニットの体積をできるかぎり均一にする必要があることを明らかにした．ユニットの体積および流量の均一化が電池の充電深度を上げるためには最も重要であることを示した．更に，過渡時において，高い出力電圧を得るためには電池ユニット内の電解液の初期濃度によって流量を制御する必要があることも明らかにした．RF電池の化学反応速度論モデルを用いた解析手法は，実験では困難な様々な運転状態におけるセル間の相互作用の把握を可能にする．本研究で得たモデルに基づく解析は複数個の電池ユニットを組んだ設計，出力制御の方法を検討する際に非常に重要な示唆を与えた．

第7章では，RF電池のモデル式を用いて，負荷動作との連成により電解液の濃度の振動が生じることを示した．その結果，振動現象が，放電電流の流れによるセルにおける電解液の濃度の減少，タンクからセルへの電解液の供給によるセル内の電解液の濃度の増加のバランスに起因することを見出した．本検討の結果は，

RF 電池の設計・運転において避けることができない，負荷との連成における問題を示しており，実際の利用においては十分な検討が必要であることが示された．

本研究で得た結果は以上の通りである．これらを受けて以下に本研究の今後の課題をまとめる．

今後の課題

まず本論文では，タンクからセルへの電解液の供給による時間遅れ，セルにおける濃度の分布は均一とし，混合時間，化学反応系の水素イオンが隔膜を移動する時の時間遅れなどは無視できるとしている．これらの点についてモデルに反映して行くことが今後の課題である．

反応速度論に基づいて，RF 電池の電解液の濃度の振動現象が生じることを示したが，電池の動特性と負荷の動的変化との連成振動の可能性は，電池の利用において重要な問題でもあり，今後実験も含めた検証が不可欠である．さらに，同様の問題は他の二次電池，キャパシタでも生じることが予想されることから，エネルギー蓄積要素を含むシステムの動的特性を把握する上で，重要な課題と考えられる．今後続く研究にその検討を託したい．

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始適確な御指導と御鞭撻を頂くとともに、本研究の問題点を提起して頂きました京都大学大学院工学研究科電気工学専攻 引原 隆士教授に心より深く感謝致します。引原 隆士教授には、8年間、研究のプロセスおよび新しい研究分野の開拓、研究の面白さをご教示頂き、親心で数々を支えて頂き、再び御礼を申し上げます。

本研究をまとめるにあたり、日頃懇切丁寧な御指導を頂きました京都大学大学院工学研究科電気工学専攻 大澤 靖治教授に、心より厚く御礼を申し上げます。また、本研究のまとめにあたり有益な御指導を頂きました京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 北野 正雄教授に、心より厚く御礼を申し上げます。

京都大学大学院工学研究科電気工学専攻 舟木 剛准教授には実験に関する多くの有益な御指導を頂きました。深く感謝致します。また、バナジウムイオンに関わる化学反応について有益な御助言を頂きました千葉大学工学部共生応用化学科 島津 省吾教授に心より感謝致します。

京都大学大学院工学研究科電気工学専攻 薄 良彦助教には、研究生の頃から御助言、御激励頂きました。ここで、深く感謝致します。また、研究生の頃から日頃多くの御助言と有益な御討論を頂きました京都大学大学院工学研究科電気工学専攻 山末 耕平助教（現在 電子工学専攻 助教）に深く感謝の意を表します。更に、斉藤 啓子助教には生活の面でご相談を頂き御礼を申し上げます。

京都大学大学院工学研究科電気工学専攻 引原研究室の皆様には研究環境を整えて頂き厚く御礼を申し上げます。

本研究の一部は21世紀COEプログラム14213201の補助、グローバルCOEプログラムの補助を受けて行ないました。またRF電池の研究助成を頂いた関西電力(株)に謝意を表します。そしてRF電池の製作と情報提供に関わった住友電気工業(株)の各位に感謝致します。更に、岩垂奨学金、文部科学省学習奨励費を頂きここで謝意を表します。

最後に、安心して研究できるように心を支えてくれた両親に感謝します。

参考文献

- 1) 奥野 晃康:「最近の電力貯蔵技術の動向」, 電学論 B, 122, 3, pp.347-350 (2002) .
- 2) 上野 清隆:「電力貯蔵用レドックスフロー電池の技術開発動向」, OHM, 09, pp.62-65 (2003).
- 3) 桑江 登, 高原 正憲, 一瀬 雅哉, 二見 基生, 上田 茂太, 清藤 康弘, 今家 和宏, 後藤 益雄, 鈴木 和夫, 前川 聡:「風力・電池ハイブリッドシステム」, 電学論 B, 121, 6, pp.715-721 (2001).
- 4) B. B. Williams and T. Hennessy: “Charge your glasses to a storage system that’s quenched Utah’s thirst for power” , *IEEE Power Engineer* , pp.28 – 31 (2005).
- 5) 本間 琢也 (監修):「図解 燃料電池の全て」, 工業調査会, pp.81-86 (2003).
- 6) 本間 琢也:「レドックス・フロー形電池の電圧・電流特性における過渡特性に関する理論的考察」, 電学論 B, 107, 9, pp.449-456 (1987).
- 7) T. Sukkar and M. Skyllas-Kazacos: “Water transfer behaviour across cation exchange membranes in the vanadium redox battery” , *J. Membr. Sci.* 222 , pp.235-247 (2003) .
- 8) 本間 琢也, 金成 克彦, 鶴見 隆史:「レドックス・フロー型電池を用いた太陽光発電の問題点」, 電気学会研資, SPC-86-69, ESC-86-8, pp.57-66 (1986).
- 9) 本間 琢也, 趙 亘, 大澤 靖治:「レドックスフロー形電池の充放電特性に関する理論的考察」, 電学論 B, 109, 6, pp.265-272 (1989).

- 10) K. Nozaki and T. Ozawa: “Research and Development of Redox-Flow Battery in Electrotechnical Laboratory” , Proc. 17th IECEC , 2 , 610 (1982).
- 11) 榎本 和宏 , 佐々木 鉄於 , 重松 敏夫 , 出口 洋成: 「レドックスフロー電池の応答特性とモデリングに関する考察」 , 電学論 B , 122 , 4 , pp.554-559 (2002).
- 12) 李明華 , 岡 孝志 , 舟木 剛 , 引原 隆士 , 大野 和彦: 「レドックスフロー電池の充放電特性への電解液流量の影響に関する一考察」 , 電気学会 全国大会 , エネルギー発生・変換 電池・キャパシタ・発電システム 7-003 (2004) .
- 13) 岡 孝志 , 李明華 , 舟木 剛 , 引原 隆士 , 大野 和彦: 「レドックスフロー電池に対する等価直列抵抗の電解液流量と充電状態に関する一考察」 , 電気学会 全国大会 , エネルギー発生・変換 電池・キャパシタ・発電システム 7-004 (2004).
- 14) 李明華 , 舟木 剛 , 引原 隆士 , 大野 和彦: 「レドックスフロー電池の充放電実験に基づく内部抵抗と充電深度の動特性およびその理論的検討」 , 電気学会 産業応用部門大会 , ロボティクス・設備応用 , 2-58 (2004) .
- 15) 李明華 , 舟木 剛 , 引原 隆士 , 川島 崇利: 「レドックスフロー電池の充放電特性に基づく動的モデルに関する一検討」 , システム制御情報学会 研究発表講演会 (2005).
- 16) 李明華 , 舟木 剛 , 引原 隆士 , 川島 崇利: 「Nernst の式に基づくレドックスフロー電池モデルと充放電損失特性」 , 電子情報通信学会 , 電子部品・材料研究会 , EE2005-54 CPM2005-178 (2006) .
- 17) 李明華 , 舟木 剛 , 引原 隆士: 「レドックスフロー電池の充放電実験に基づく出力端子電圧モデル化に関する検討」 , 電気学会 産業応用部門大会 , 電力品質・エネルギー , 1-121 (2006).
- 18) M. -H. Li , T. Funaki , and T. Hikiyara: “A Study of Output Terminal Voltage Modeling for Redox Flow Battery Based on Charge and Discharge Experiments” , The Fourth Power Conversion Conference , Nagoya Congress Center , Nagoya , Japan , April 2-5 (2007).

- 19) 李 明華, 舟木 剛, 引原 隆士: 「レドックスフロー電池の充放電切換え動特性に関する実験的検討」, システム制御情報学会, Vol.21, No.4, pp.129-134 (2008).
- 20) 李 明華, 引原 隆士: 「レドックスフロー電池の化学反応に基づく動的モデルによるシミュレーション」, 電気通信学会 非線形問題研究会, NLP2007-8 (2007).
- 21) 李 明華, 引原 隆士: 「レドックスフロー電池の動的モデルに関する一検討」, システム制御情報学会 研究発表講演会, 5W4-4 (2007).
- 22) 李 明華, 引原 隆士: 「レドックスフロー電池の化学反応論モデルに基づく周波数応答特性」, 電気関係学会関西支部連合大会, G5-4 (2007) .
- 23) M. -H. Li and T. Hikiyara: “A Fundamental Study of Redox Flow Battery based on Chemical Reaction Dynamics , IEEE International Workshop on Nonlinear Dynamics of Electronic Systems” , Tokushima , Japan , July 23-26 (2007).
- 24) M. -H. Li and T. Hikiyara: “A Coupled Dynamical Model of Redox Flow Battery based on Chemical Reaction , Fluid Flow , and Electrical Circuit” , *IEICE Transactions on Fundamentals of Electronics , Communications and Computer Sciences* , Vol. E91-A , No.7 , pp.1741-1747 , July (2008).
- 25) 李 明華, 引原 隆士: 「レドックスフロー電池の反応速度論モデルに基づく充放電時の相互作用に関する検討」, 電子情報通信学会, EE2007-37 (2007).
- 26) 李 明華, 引原 隆士: 「レドックスフロー電池の組電池システムにおけるユニット間相互作用の動特性と設計パラメータの検討」, システム制御情報学会, Vol.21, No.11, pp.343-348 (2008).
- 27) 李 明華, 引原 隆士: 「レドックスフロー電池の化学反応論モデルに基づく電解液濃度の振動現象に関する検討」, 電気関係学会関西支部連合大会, P-13 (2008) .
- 28) 小久見 善八, 池田 宏之助: 「はじめての二次電池技術」, 工業調査会, pp.25-29 (2001) .

- 29) 根岸 明, 野崎 健, 金子 浩子: 「電力貯蔵用バナジウム系レドックスフロー電池の電解液」, 電子技術総合研究所彙報, 63, 4, 5, pp.27-34 (1999).
- 30) K. Nozaki and T. Ozawa: “Research and Development of Redox-Flow Battery in ETL”, Proc. 17th IECEC, 2, 610 (1982).
- 31) N. Hagedorn: “NASA Prototype Redox Storage System for a Photovoltaic Application”, Proc. 16th IECEC, 1, 805 (1981).
- 32) K. Nozaki, H. Kaneko, A. Negishi, K. Kanari, and T. Ozawa: “Performance of ETL New 1 kW Redox-Flow Cell System”, Proc. 19th IECEC, 2, 844 (1984).
- 33) 松田 好晴, 竹原 善一郎: 「電池便覧」, 電池便覧委員会, pp.298-311 (1990).
- 34) 竹原 善一郎: 「電池-その化学と材料」, 新化学ライブラリー / 日本化学会, pp.65-68 (1995) .
- 35) イリヤ・プリゴジン (Ilya Prigogine), ディリプ・コンデプディ (Dilip Kondepudi): 「現代熱力学 -熱機関から散逸構造へ-」, 妹尾 学, 岩元和敏 (訳), 朝倉書店, pp.186-206 (2001).
- 36) 美浦 隆, 佐藤 祐一, 神谷 信行, 奥山 優, 縄舟 秀美, 湯浅 真: 「電気化学の基礎と応用」, 朝倉書店, pp.28-29 (2004).
- 37) 徳田 信幸, 寒野 毅, 原 拓司, 重松 敏夫, 筒井 康充, 池内 淳夫, 伊藤 岳文, 隈元 貴浩: 「レドックスフロー電池の開発」, SEI テクニカルレビュー, 第 156 号, pp.74-75 (2000).
- 38) 松田 好晴, 竹原 善一郎: 「電池便覧」, 電池便覧委員会, pp.167-169, pp.172-187 (1990).
- 39) 高橋 祥夫, 樋口 俊一, 二又 政之, 中村 治, 高田 怡行, 荻野 勲, 芦村 進一, 岡崎 進: 「新型電池電力貯蔵システムの研究開発における第二次中間評価試験結果」, 大阪工業技術試験所季報, 第 39 巻, 第 1 号, pp.19-21 (1987).
- 40) 米山 宏: 「電気化学」, 日新化学ライブラリー/日本化学会, pp.79-81, pp.121-123 (1986) .

- 41) 重松 敏夫:住友電工のレドックスフロー電池に関する資料 (2004).
- 42) W. J. Moore:「物理化学(上)(下)」, 藤代 亮一 (訳), 東京化学同人, p.17, p.543 (1993) .
- 43) Bruce H. Mahan:「メイン大学の化学 (I)」, 塩見 賢吾, 吉野 諭吉, 東 慎之介 (訳), 廣川書店, pp.290-292 (1984).
- 44) 春山 志郎:「表面技術者のための電気化学」, 丸善株式会社, pp.29-33 (2005) .
- 45) 土屋 荘次:「はじめての化学反応論」, 岩波書店, pp.10-17 (2003) .
- 46) S. Zhong and M. Skyllas-Kazacos: “Electrochemical behaviour of vanadium(V)/vanadium(IV) redox couple at graphite electrodes” , *J. Power Sources*. 39 , pp.1-9 (1992) .
- 47) P. W. Atkins ,「物理化学 (下)」, 千原 秀昭 , 中村 亘男 (訳) , p.1111 , p.1155 (2001) .
- 48) D. Pavlov , A. Kirchev , M. Stoycheva , and B. Monahov: “Influence of H_2SO_4 concentration on the mechanism of the processes and on the electrochemical activity of the $\text{Pb}/\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ electrode” , *J. Power Sources*. 137 pp.288-308 (2004).
- 49) G. Oriji , Y. Katayama , and T. Miura: “Investigation on V(IV)/V(V) species in a vanadium redox flow battery” , *Electrochimica Acta* 49 , pp.3091-3095 (2004).
- 50) F. Rahman and M. Skyllas kazacos: “Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions” , *J. Power Sources* 72 , pp.105-110 (1998) .
- 51) A. Ben Hadid , G. Picard , and J. Vedel: “Influence of acidity on the electrochemical behaviour of vanadium in molten ammonium hydrogenosulphate” , *J. Electroanal. Chem.* , 74 , pp.157-165 (1976) .
- 52) 戸田 盛和:「振動論」, 培風館, pp.59-64 (1991).

- 53) 岡本 哲史:「応用流体力学」, 誠文堂新光社, p.16 (昭和 28).

著者の論文

学術雑誌論文

- 李明華, 舟木 剛, 引原 隆士: 「レドックスフロー電池の充放電切換え動特性に関する実験的検討」, システム制御情報学会, Vol.21, No.4, pp.129-134 (2008).
- M. -H. Li and T. Hikiyara, “A Coupled Dynamical Model of Redox Flow Battery based on Chemical Reaction, Fluid Flow, and Electrical Circuit”, *IEICE Transactions on Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences*, Vol.E91-A, No.7, pp.1741-1747, July (2008).
- 李明華, 引原 隆士: 「レドックスフロー電池の組電池システムにおけるユニット間相互作用の動特性と設計パラメータの検討」, システム制御情報学会, Vol.21, No.11, pp.343-348 (2008).

国際会議論文

- M. -H. Li, T. Funaki, and T. Hikiyara, A Study of Output Terminal Voltage Modeling for Redox Flow Battery Based on Charge and Discharge Experiments, The Fourth Power Conversion Conference, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, April 2-5 (2007).
- M. -H. Li and T. Hikiyara, A Fundamental Study of Redox Flow Battery based on Chemical Reaction Dynamics, IEEE International Workshop on Nonlinear Dynamics of Electronic Systems, Tokushima, Japan, July 23-26 (2007).

学術講演

- 李 明華，岡 孝志，舟木 剛，引原 隆士，大野 和彦，レドックスフロー電池の充放電特性への電解液流量の影響に関する一考察，電気学会 全国大会，エネルギー発生・変換 電池・キャパシタ・発電システム 7-003，青山学院大学，2004 年 3 月 17 日.
- 岡 孝志，李 明華，舟木 剛，引原 隆士，大野 和彦，レドックスフロー電池に対する等価直列抵抗の電解液流量と充電状態に関する一考察，電気学会 全国大会，エネルギー発生・変換 電池・キャパシタ・発電システム 7-004，青山学院大学，2004 年 3 月 17 日.
- 李 明華，舟木 剛，引原 隆士，大野 和彦，レドックスフロー電池の充放電実験に基づく内部抵抗と充電深度の動特性およびその理論的検討，電気学会 産業応用部門大会，ロボティクス・設備応用，2-58，サンポートホール高松，2004 年 9 月 15 日.
- 李 明華，舟木 剛，引原 隆士，川島 崇利，レドックスフロー電池の充放電特性に基づく動的モデルに関する一検討，システム制御情報学会 研究発表講演会，京都テルサ，2005 年 5 月 18 日.
- 李 明華，舟木 剛，引原 隆士，川島 崇利，Nernst の式に基づくレドックスフロー電池モデルと充放電損失特性，電子情報通信学会，電子部品・材料研究会，EE2005-54 CPM2005-178，機械振興会館，2006 年 1 月 20 日.
- 李 明華，舟木 剛，引原 隆士，レドックスフロー電池の充放電実験に基づく出力端子電圧モデル化に関する検討，電気学会 産業応用部門大会，電力品質・エネルギー，1-121，名古屋工業大学，2006 年 8 月 23 日.
- 李 明華，引原 隆士，レドックスフロー電池の化学反応に基づく動的モデルによるシミュレーション，電気通信学会 非線形問題研究会，NLP2007-8，上智大学，2007 年 4 月 25 日.

- 李 明華，引原 隆士，レドックスフロー電池の動的モデルに関する一検討，システム制御情報学会 研究発表講演会，5W4-4，京都テルサ，2007 年 5 月 16 日.
- (平成 19 年度電気学会優秀論文発表賞)
李 明華，引原 隆士，レドックスフロー電池の化学反応論モデルに基づく周波数応答特性，電気関係学会関西支部連合大会，G5-4，神戸大学工学部，2007 年 11 月 17 日.
- 李 明華，引原 隆士，レドックスフロー電池の反応速度論モデルに基づく充放電時の相互作用に関する検討，電子情報通信学会，EE2007-37，機械振興会館，2007 年 11 月 19 日.
- 李 明華，引原 隆士，レドックスフロー電池の化学反応論モデルに基づく電解液濃度の振動現象に関する検討，電気関係学会関西支部連合大会，P-13，京都工芸繊維大学，2008 年 11 月 8 日.

受賞

- 平成 19 年度電気学会優秀論文発表賞
(題目)「レドックスフロー電池の化学反応論モデルに基づく周波数応答特性」

付 録 A レドックスフロー電池の充 放電特性

本付録では RF 電池の充放電特性を調べるため，充放電電流と電解液の流量をパラメータとして，充放電サイクル，モニタセルの開放電圧，主セルの電圧，電解液の温度を測定した結果について示す．まず，充放電サイクル，電解液の温度の電流依存性について述べる．次に，充放電サイクル，充電深度と電池効率の電解液の流量依存性について記する．また，電池の充放電電流およびポンプの動力損失があるときの電解液の流量に対する電池効率にの変化について説明する．最後に，RF 電池への充放電時のステップ現象について述べる．

A.1 電流に対する電池特性の変化

本節では，充放電サイクル，電解液の温度の電流依存性に関して述べる．

A.1.1 充放電サイクルの変化

図 A.1 に電流に対する充電時間 (Charge period : t_c) の変化，放電時間 (Discharge period : t_d) の変化，充放電サイクル時間 (Charge + Discharge period : t_{cd}) の変化を示す．この測定において電解液の流量は 3.0 L/min としている．

一定流量では，電流の増加に伴い，充電時間および放電時間が共に減少し，充放電が早くできることが分かる．電流が大きいと電荷の移動量が多くなるため，充電および放電に要する時間が短くなる．したがって，電流の増加に伴い，充放電時間が短くなる．充放電電流が大きくなるに伴い瞬間にセル内で放出もしくは吸収する電荷量が多くなる．

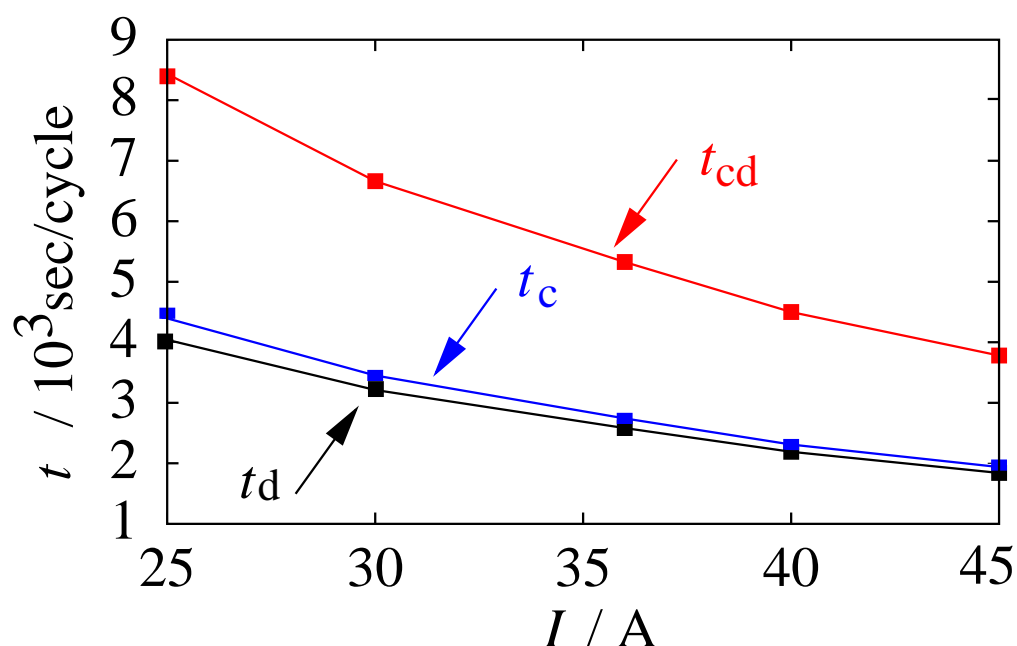


図 A.1: 電流に対する充放電サイクルの変化

充電時間と放電時間が電流の増加に伴い、共に降下する原因として以下の理由が考えられる。同じ流量では、充放電電流が大きい方が電解液の供給が間に合わなくなる。すなわち、電解液タンクとセルの濃度差が大きくなり、反応は充放電電流が小さい場合に比べ不十分となる。一方、充電時間と放電時間の和である充放電サイクル時間も減少する。

A.1.2 温度の変化

図 A.2 にモニタセルの電圧と電解液温度時間変化を示す。正極の電解液と負極の電解液のセル内で熱交換されるので両者の温度差はほぼないものと考えられる。充電時は吸熱反応であるため、電解液の温度が降下し、放電時は放熱反応であるため、電解液の温度が上昇することが確認できる。このように、電池の電解液の温度は変化している。充放電サイクル数の増加に伴い、電解液の温度が全体的に上昇する。ただし、電解液の温度が上昇すると RF 電池の温度の上昇速度は遅くなる。それは RF 電池内部抵抗による発熱が、電解液と空気との熱交換および電解液とセルとの熱交換が平衡するためである。また、78000 sec 付近で電解液の温度が

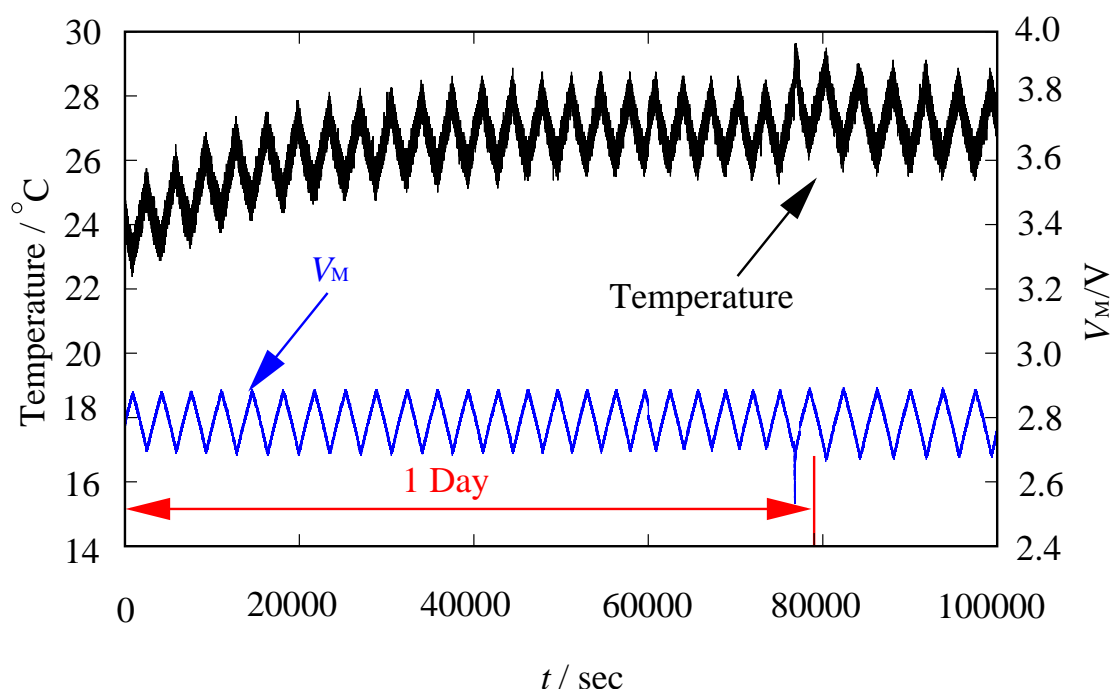


図 A.2: RF 電池の正極における電解液温度とモニタセルの開放電圧

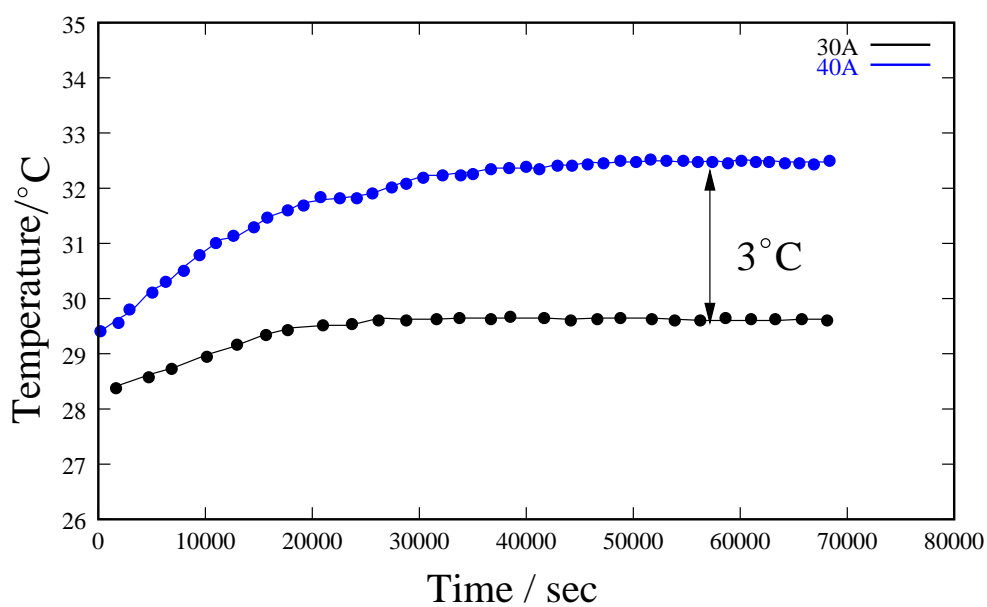


図 A.3: RF 電池の電解液温度と電流の関係

急に高くなっているが、これは負極の電解液が多くなったためバルブを開放して電解液を混ぜたためである。このときは負極の V^{2+} が正極に入って V^{5+} と電池反応をしたため、熱エネルギーになったためと考えられる。

図 A.3 は電解液の流量が 1.5 L/min での電解液温度の変化を示している。ここでは、充電時、放電時の温度の平均を取っている。定常状態において、充放電電流が 40 A の時の電解液の温度が 30 A の時より平均的に 3℃ 高いことが分かる。内部抵抗によって消費する電力は次式で示す。

$$q = P = I^2 r \quad (\text{A.1})$$

上式で r は内部抵抗であり、温度にほとんど影響されない。このため電流が大きいと発熱量が大きくなり、40 A の場合の温度が 30 A の場合の温度より高くなる。すなわち、電流が大きくなると電解液の温度が高くなることが分かる。

A.2 流量に対する電池特性の変化

本節では流量に対する充放電サイクルの長さの変化と流量に対する充電深度および電池効率の変化、さらに内部抵抗の変化について述べる。

A.2.1 充放電サイクルの変化

図 A.4 より、電解液の流量の増加に伴って充電時間 t_c と放電時間 t_d 、およびそれらの和である充放電サイクル時間 t_{cd} が長くなる傾向が分かる。ここで、電解液の循環サイクルの時間は流量の増加に伴い降下する。流量が 1.5 L/min より小さい時には電池の電解液の循環が不十分なため、充放電サイクル時間が極端に減少する。このため、電解液の流量が 1.5 L/min 以上とする必要がある。

A.2.2 充電深度、電池効率の変化

図 A.5 は流量に対する充電深度、電池効率の変化を示している。流量が大きくなるに従い、電解液が十分反応できるため、RF 電池の充電終了時の充電深度であ

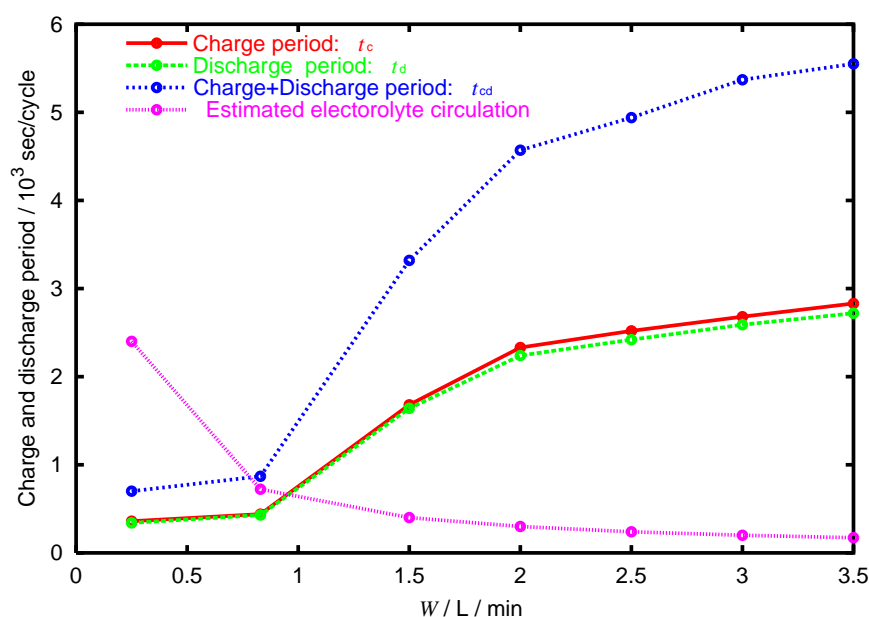


図 A.4: 電解液の流量に対するサイクルの長さ

る MaxSOC が上昇する．同様には流量が大きくなるに従い電解液が十分反応するようになるため，RF 電池の放電終了時の充電深度である MinSOC が降下する．ここで流量の増加に伴って，MaxSOC と MinSOC の差が増加し，電池の利用範囲が増加することを示している．

流量の増加に伴ってモニタセルの開放電圧の範囲も拡大する．主セルの電極の回りでは活物質の濃度がタンクの電解液より充電時は高く，放電時は低くなる．よって，主セル電圧で充放電を切換える時は，タンクの活物質の濃度が制御設定値で望む値になっていない．

電池の利用範囲を大きくするためには電極で電荷の交換に携わるイオンを増やす．すなわち流量を増加させる必要がある．

A.3 レドックスフロー電池の効率

電池の効率について評価するために，まずポンプの動力損失を測定した．電解液の流量が一定のとき，電流の電池効率への影響を調べた．また，充放電電流が一定のとき，電解液の流量の電池効率への影響を調べた．

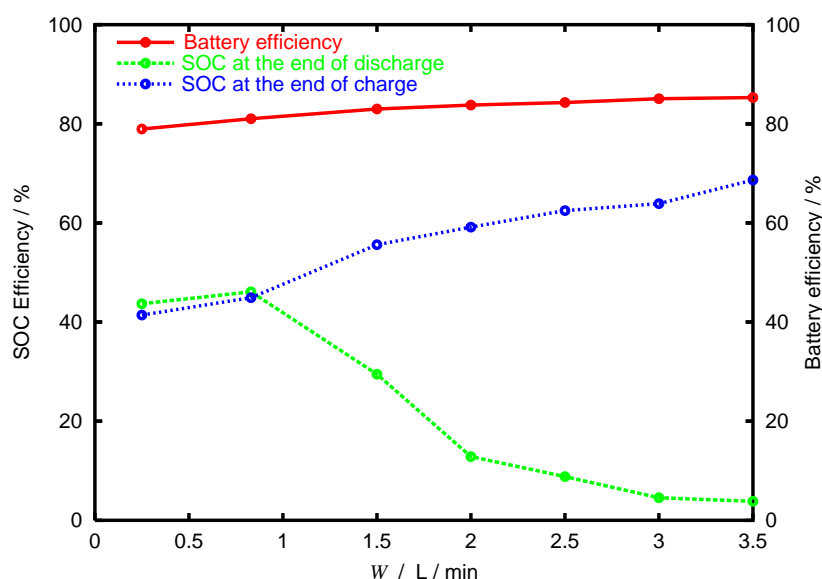


図 A.5: 電解液の流量に対する充電深度，電池効率

A.3.1 ポンプの動力損失

図 A.6 は流量によるポンプの動力損失の変化を示している．本実験で用いた供試 RF 電池システムのポンプには正極電解液を循環させるものと負極の電解液を循環させるものが各 1 つずつある．従って動力損失はそれらの合計となる．流量が大きくなるとポンプの動力損失は大きくなる．但し，電解液の流量の最大値は 3.5 L/min において動力損失は 100 W 以上である．

A.3.2 電流に対するレドックスフロー電池の効率の変化

図 A.7 は，一定流量 3.0 L/min における電流の増加に伴う，電流効率 (Current efficiency)，電圧効率 (Voltage efficiency)，電池の効率 (Battery efficiency) の変化である．前節でも述べたように電流を増加させるに伴い，内部抵抗による熱損失が増加するため電池の効率が低下する．また，一定電流での電池の効率は充放電サイクル数の増加とともにわずかではあるが減少している．これは RF 電池の正極の電解液が負極への移動に伴い，電池の容量が小さくなったためであると考えられる．

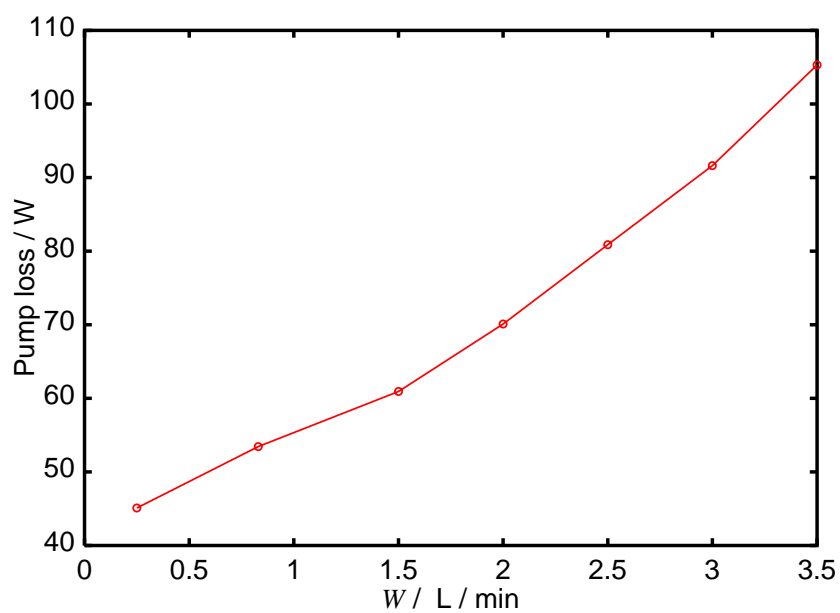


図 A.6: ポンプの動力損失

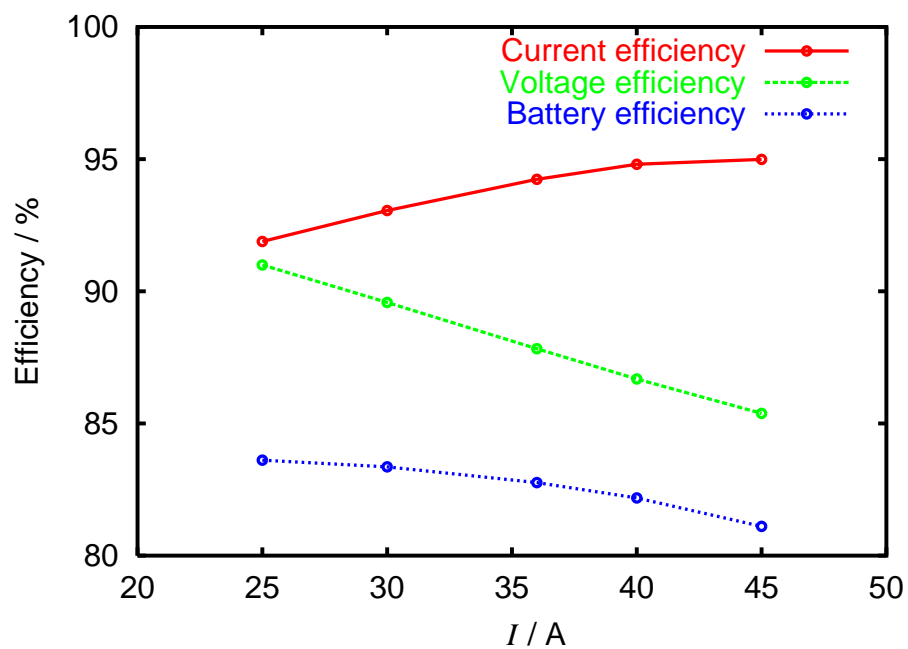


図 A.7: 電流と電池効率の関係 (3.0 L/min)

A.3.3 流量とレドックスフロー電池の効率の関係

図 A.8 は一定電流 36 A における流量に対する，ポンプの動力損失，ポンプの損失を考慮しない場合の電池効率，ポンプの損失を考慮した場合の電池効率の関係を示している．電解液の流量の範囲は 0.25 L/min ~ 3.5 L/min である．電解液の流量の増加に伴い電池効率が上昇する．ただし，RF 電池の流量の増加に伴いポンプの動力損失が大きくなる．よって，電解液の流量の増加に伴い電池効率が 0.25 L/min ~ 0.83 L/min までは上昇するが，0.83 L/min ~ 3.5 L/min では低下する．

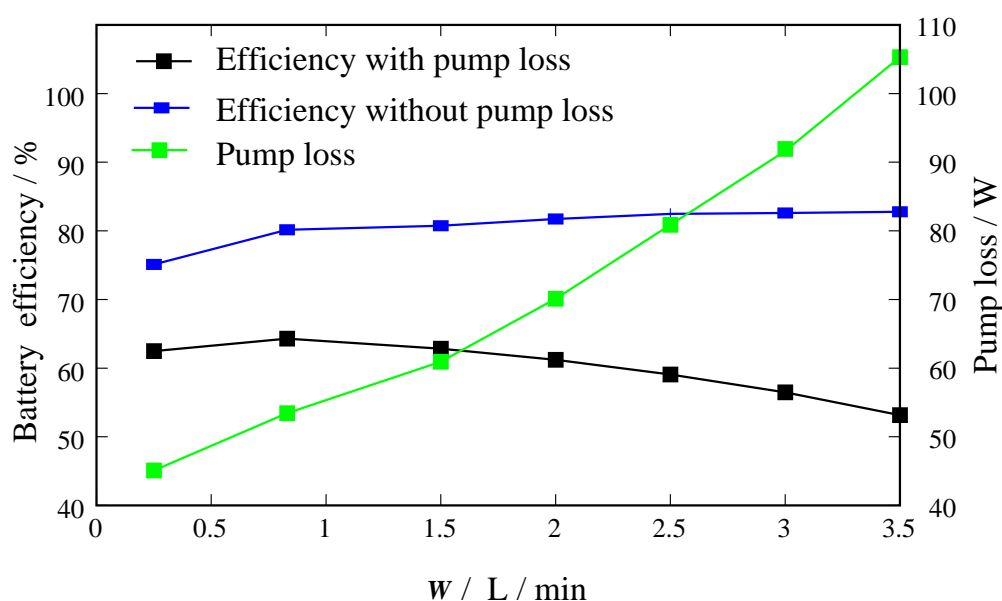


図 A.8: 電解液の流量と電池効率の関係 (36 A)

A.4 ステップ現象

図 A.9 はモニタセルの開放電圧 (V_M) の時間による変化を示している．モニタ用のセルスタックの開放電圧の変化範囲が 0 V ~ 2.9 V の場合，モニタセルの開放電圧 V_M が 1.2 V ~ 1.4 V の範囲ではステップ状の変化をする．このとき，電解液の流量は 3.5 L/min，電流は 20 A である．充電時，モニタセルの電圧は上昇し，2 つのステップを示す．最初はゆっくり変化して，それから急激に 1 つ目のステップ状

に上昇する．続けて充電すると，2 つ目のステップ状の上昇を示す．放電時には，同じく 2 つのステップ状の降下を示す．モニタセルの電圧は充電時と放電時，ほぼ対称の形状を示している．このような現象は他の電池にもよく見られる．例えば，硫酸系正極材料を用いた高容量リチウム二次電池²⁸⁾⁴⁷⁾の電池反応では，充放電時に 2 種の分子を生成するため，電圧がステップ状に変化する．同様に RF 電池でも放電時，正極では 5 価のバナジウムイオンが 4 価になり，さらに放電させたら 4 価のバナジウムイオンが 3 価になると考えられる．

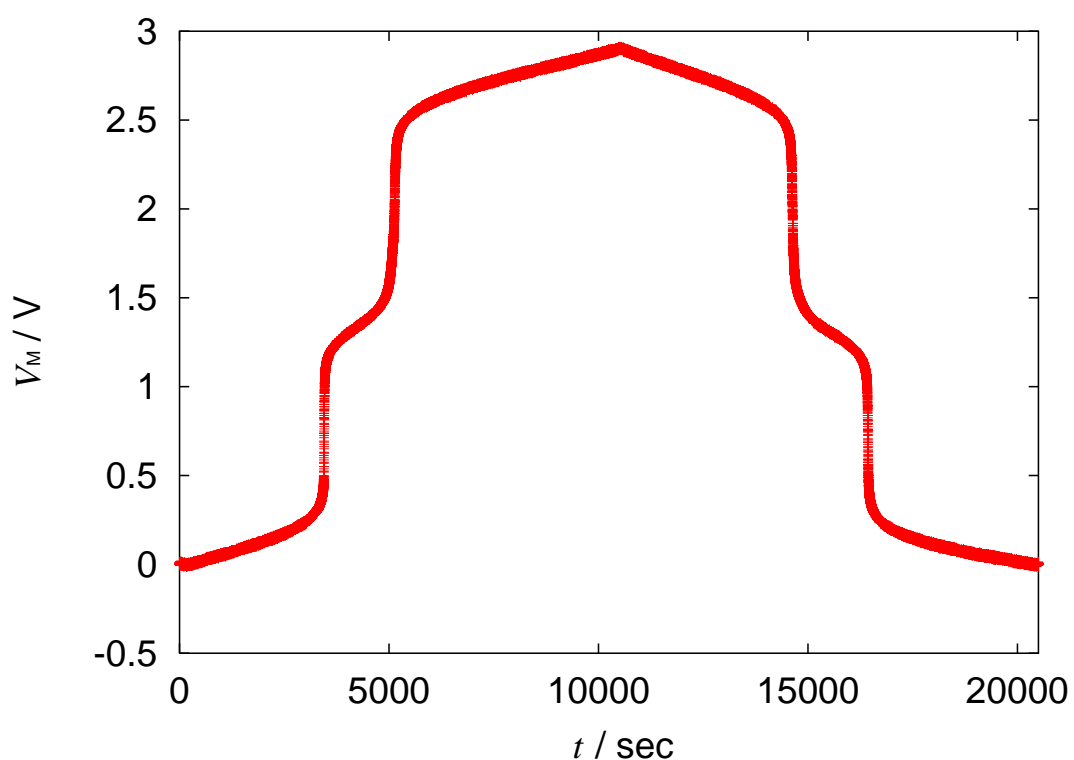


図 A.9: モニタセルの開放電圧のステップ現象

付 録 B 電解液の濃度分布を考慮した Nernst の式

本付録では，電解液の濃度分布を考慮した場合の電圧に関して述べる．セルの入口における電解液の濃度が一定の $x_1(0, 0) = x_1(0, t)$ とした場合，セルにおける電解液の濃度分布は次式で表わせる．充電から放電に切換えた時点を $t = 0$ とする．この時の電解液の濃度分布は次式で表わせる．

$$x_1(\varepsilon, 0) = x_1(0) + \frac{I}{WFa}\varepsilon \quad (\text{B.1})$$

充電から放電に切換えてから t 秒経過した場合電解液が入口から l cm 移動したとする． $0 < \varepsilon < l$ の範囲における電解液の濃度分布は次式で表わせる．

$$x_1(\varepsilon, 0) = x_1(0) - \frac{I}{WFa}\varepsilon \quad (\text{B.2})$$

範囲 $l < \varepsilon < a$ における電解液の濃度分布は次式で表わせる．

$$x_1(\varepsilon, 0) = x_1(0) + \frac{I}{WFa}(a - \varepsilon) \quad (\text{B.3})$$

電解液の濃度と電圧の関係は Nernst の式を用いると次式を用いて表わせる．

$$E_{eC} = E_e^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{x_1}{x_{\max} - x_1} \quad (\text{B.4})$$

$$0 < \varepsilon < l$$

$$\begin{aligned} \int_0^l E_{eC} d\varepsilon = lE_e^0 - \frac{2RTWa}{I} \{x_{\max} - x_1(0)\} \ln \left\{ \frac{x_{\max} - x_1(0) + \frac{Il}{WFa}}{x_{\max} - x_1(0)} \right\} \\ - \frac{2RTl}{F} \ln \left\{ \frac{x_{\max} - x_1(0) + \frac{Il}{WFa}}{x_1(0) - \frac{Il}{WFa}} \right\} \\ - \frac{2RTWa}{I} x_1(0) \ln \left\{ \frac{x_1(0) - \frac{Il}{WFa}}{x_1(0)} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

$$l < \varepsilon < a$$

$$\begin{aligned} \int_l^a E_{\text{eC}} d\varepsilon = & (a-l)E_{\text{e}}^0 + \frac{2RTWa}{I} \{x_{\text{max}} - x_1(0)\} \ln \left\{ \frac{x_{\text{max}} - x_1(0)}{x_{\text{max}} - x_1(0) - \frac{I(a-l)}{WFa}} \right\} \\ & + \frac{2RT(a-l)}{F} \ln \left\{ \frac{x_1(0) + \frac{I(a-l)}{WFa}}{x_{\text{max}} - x_1(0) - \frac{I(a-l)}{WFa}} \right\} \\ & + \frac{2RTWa}{I} x_1(0) \ln \left\{ \frac{x_1(0) + \frac{I(a-l)}{WFa}}{x_1(0)} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$